МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФГБОУ ВО «ДОНЕЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ПРЕДСТАВИТЕЛЬСТВО РАН НА ТЕРРИТОРИИ ДНР

ISSN 2664-7362 (PRINT)
ISSN 2664-7370 (ONLINE)

МАТЕРИАЛЫ
XI Международной научной конференции

Донецкие чтения – 2026:
образование, наука, инновации, культура и вызовы современности



Том 3 | **Биологические, химические, медицинские науки и экология. Часть 2**

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Донецкий государственный университет»

Представительство федерального государственного
бюджетного учреждения «Российская академия наук»
на территории Донецкой Народной Республики

XI Международная научная конференция

Материалы конференции

Донецкие чтения – 2026:

образование, наука, инновации, культура и вызовы современности

Том 3

БИОЛОГИЧЕСКИЕ, ХИМИЧЕСКИЕ, МЕДИЦИНСКИЕ НАУКИ И ЭКОЛОГИЯ

Часть 2

г. Донецк
10–12 ноября 2026 г.

Донецк
Издательство ДонГУ
2026

ББК Е.я431+Г.я431+Р.я431
УДК 57+58+59+54+61+502/504(043.2)
Д672

Редакционная коллегия:

С.В. Беспалова (гл. ред.), А.В. Белый (зам. гл. ред.),
М.В. Фоменко, С.Г. Бахтин, Н.И. Белая, О.В. Баранова,
Н.В. Яблочкова, Н.Д. Щепина (отв. секр. секции).

Д672 **Донецкие чтения – 2026: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности:** Материалы XI Международной научной конференции (Донецк, 10–12 ноября 2026 г.). – *Том 3: Биологические, химические, медицинские науки и экология. Часть 2* / под общей редакцией проф. С.В. Беспаловой. – Донецк: Изд-во ДонГУ, 2026. – 202 с.

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

Во вторую часть третьего тома материалов XI Международной научной конференции «Донецкие чтения – 2026: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности» вошли исследования по актуальным проблемам химических наук. Рассматриваются вопросы аналитической химии, биохимии и органической химии, неорганической химии, физической химии.

Освещенные в сборнике проблемы и направления их решения будут полезны научным работникам, преподавателям, студентам, аспирантам, докторантам, проводящим научные исследования в области биологических, химических и медицинских наук.

ББК Е.я431+ Г.я431+Р.я431
УДК 57+58+59+54+61+502/504(043.2)

© Коллектив авторов, 2026
© Донецкий государственный университет, 2026

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

Председатель:

Панченко Владислав Яковлевич, вице-президент Российской академии наук, д-р физ.-мат. наук, профессор, академик РАН (г. Москва).

Сопредседатель:

Беспалова Светлана Владимировна, ректор Донецкого государственного университета, руководитель Представительства Российской академии наук на территории Донецкой Народной Республики, д-р физ.-мат. наук, профессор (г. Донецк).

Члены программного комитета:

Алексеев Игорь Александрович, ведущий научный сотрудник лаборатории физической географии и биогеографии Института географии им. В. Б. Сочавы СО РАН, д-р геогр. наук (г. Иркутск).

Андреев Дмитрий Александрович, заместитель декана по научной работе исторического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова (г. Москва), д-р ист. наук, доцент (г. Москва).

Аноприенко Александр Яковлевич, ректор Донецкого национального технического университета, канд. техн. наук, профессор (г. Донецк).

Бабурин Сергей Николаевич, президент Ассоциации юридических вузов, научный руководитель Центра интеграционных и цивилизационных исследований Института государства и права РАН, д-р юрид. наук, профессор, почётный профессор Донецкого государственного университета (г. Москва).

Бахтин Станислав Геннадиевич, декан химического факультета Донецкого государственного университета, канд. хим. наук, доцент (г. Донецк).

Белозеров Геннадий Александрович, заместитель генерального директора Автономной некоммерческой организации «Агентство стратегических инициатив по продвижению новых проектов».

Белый Александр Владимирович, проректор по научной и инновационной деятельности Донецкого государственного университета, канд. хим. наук, доцент (г. Донецк).

Блинова Елена Евгеньевна, заведующая кафедрой прикладной психологии и развития личности Херсонского государственного педагогического университета, д-р психол. наук, профессор (г. Херсон).

Вартанова Елена Леонидовна, декан факультета журналистики Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, д-р филол. наук, академик РАО (г. Москва).

Варюхин Виктор Николаевич, научный руководитель Донецкого физико-технического института им. А. А. Галкина, д-р физ. мат. наук, профессор, член-корр. РАН, (г. Донецк).

Воронова Ольга Евгеньевна, профессор кафедры литературы и журналистики, руководитель Центра региональных проектов и межрегиональных связей Рязанского государственного университета имени С. А. Есенина, д-р филол. наук, профессор (г. Рязань).

Ганиева Ирина Александровна, директор АНО «Научно образовательный центр „Кузбасс“», д-р экон. наук, доцент (г. Кемерово).

Глухов Александр Захарович, главный научный сотрудник Донецкого ботанического сада, профессор кафедры ботаники и экологии Донецкого государственного университета, д-р биол. наук, профессор (г. Донецк).

Головчан Алексей Витальевич, директор Донецкого физико-технического института им. А. А. Галкина, канд. физ. мат. наук, доцент (г. Донецк).

Данилюк Даниил Анатольевич, и. о. директора Института прикладной математики и механики, канд. физ. мат. наук (г. Донецк).

Журавлёва Екатерина Васильевна, Советник президента РАН, советник Председателя Совета директоров ГК «ЭФКО», д-р с.-х. наук, профессор РАН (г. Белгород).

Зенченко Светлана Вячеславовна, проректор по научной работе Северо-Кавказского федерального университета, д-р экон. наук, профессор (г. Ставрополь).

Зинченко Юрий Петрович, декан факультета психологии Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, д-р психол. наук, профессор, член-корреспондент РАН, академик РАО (г. Москва).

Игнатенко Григорий Анатольевич, ректор Донецкого государственного медицинского университета им. М. Горького, д-р мед. наук, профессор, академик РАН (г. Донецк).

Ильинский Владимир Викторович, и. о. зав. кафедрой общей экологии и гидробиологии Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, д-р биол. наук, профессор (г. Москва).

Исаков Владимир Борисович, профессор НИУ «Высшая школа экономики», д-р юрид. наук, профессор (г. Москва).

Калмыков Степан Николаевич, вице-президент Российской академии наук, д-р хим. наук, профессор, академик РАН (г. Москва).

Керимов Александр Джангирович, главный научный сотрудник Института государства и права Российской академии наук, д-р юрид. наук, профессор (г. Москва).

Кирпичников Михаил Петрович, декан биологического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, д-р биол. наук, профессор, академик РАН (г. Москва).

Кожухов Игорь Борисович, профессор кафедры высшей математики НИУ «Московский институт электронной техники», д-р физ. мат. наук, профессор (г. Москва).

Крамаренко Артём Александрович, заместитель Председателя Правительства Донецкой Народной Республики, Министр сельского хозяйства, пищевой и перерабатывающей промышленности (г. Донецк).

Красильников Павел Владимирович, декан факультета почвоведения Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, д-р биол. наук, член-корреспондент РАН (г. Москва).

Липгарт Андрей Александрович, декан филологического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, д-р филол. наук, профессор (г. Москва).

Лубков Алексей Владимирович, ректор Московского педагогического государственного университета, д-р ист. наук, профессор, академик РАО (г. Москва).

Макаров Кирилл Борисович, заместитель Председателя Правительства Донецкой Народной Республики (г. Донецк).

Матишов Геннадий Григорьевич, заместитель президента РАН, научный руководитель Южного научного центра РАН, д-р геогр. наук, профессор, академик РАН (г. Ростов-на-Дону).

Месхи Бесарион Чохоевич, ректор Донского государственного технического университета, председатель Совета ректоров вузов Ростовской области, д-р техн. наук, профессор, академик РАО (г. Ростов на Дону).

Минаев Андрей Иванович, профессор Рязанского государственного университета имени С. А. Есенина, д-р ист. наук, доцент (г. Рязань).

Некипелов Александр Дмитриевич, директор Московской школы экономики Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, д-р экон. наук, профессор, академик РАН (г. Москва).

Нечаев Владимир Дмитриевич, ректор Севастопольского государственного университета, д-р полит. наук, доцент (г. Севастополь).

Овечко Сергей Викторович, заместитель Института биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН, канд. биол. наук (г. Севастополь).

Пармон Валентин Николаевич, научный руководитель Института катализа СО РАН, д-р хим. наук, академик РАН (г. Новосибирск).

Плугатарь Юрий Владимирович, директор Ордена Трудового Красного Знамени Никитского ботанического сада – Национального научного центра РАН, председатель Совета ботанических садов России, д-р с.-х. наук, профессор, академик РАН (г. Ялта).

Половян Алексей Владимирович, директор Института экономических исследований, д-р экон. наук, доцент, (г. Донецк).

Понедельников Алексей Борисович, руководитель отдела «Северо-Азовский» Южного филиала ФГБНУ «ВНИРО» (г. Мариуполь).

Приходько Светлана Анатольевна, директор Донецкого ботанического сада, канд. биол. наук, ст. науч. сотр. (г. Донецк).

Прутцков Григорий Владимирович, профессор Института медиа НИУ «Высшая школа экономики», д-р филол. наук (г. Москва).

Рябичев Виктор Дронович, ректор Луганского государственного университета имени Владимира Даля, д-р техн. наук, профессор (г. Луганск).

Садовничий Виктор Антонович, ректор Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, д-р физ.-мат. наук, профессор, академик РАН (г. Москва).

Секиринский Дмитрий Сергеевич, заместитель Министра науки и высшего образования Российской Федерации.

Скуратовская Екатерина Николаевна, врио директора Института биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН, канд. биол. наук (г. Севастополь).

Сократов Сергей Альфредович, зам. декана географического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, канд. геогр. наук, доцент (г. Москва).

Тедеев Вадим Ботазович, ректор Юго Осетинского государственного университета имени А. А. Тибилова, канд. техн. наук, профессор (г. Цхинвал).

Тохтарь Валерий Константинович, директор Ботанического сада Белгородского государственного национального исследовательского университета, д-р биол. наук, с. н. с. (г. Белгород).

Трофимов Олег Владимирович, Министр образования и науки Донецкой Народной Республики (г. Донецк).

Тулупов Владимир Васильевич, декан факультета журналистики Воронежского государственного университета, д-р филол. наук, профессор (г. Воронеж).

Туранина Неонила Альфредовна, зав. кафедрой библиотечно-информационной деятельности Белгородского государственного института искусств и культуры, д-р филол. наук, профессор (г. Белгород).

Федянин Андрей Анатольевич, проректор – начальник управления научной политики Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, д-р физ. мат. наук, профессор, член-корреспондент РАН (г. Москва).

Харламенкова Наталья Евгеньевна, заведующая лабораторией психологии развития субъекта в нормальных и посттравматических состояниях, заместитель директора Института психологии РАН, д-р психол. наук, профессор (г. Москва).

Хомутова Екатерина Валерьевна, директор Института физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко, канд. биол. наук (г. Донецк).

Шебалков Алексей Викторович, Министр природных ресурсов и экологии Донецкой Народной Республики (г. Донецк).

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Аналитическая химия

УДК 543.08

РАНЖИРОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПВХ-ПЛАСТИЗОЛЯ НА ГРУППЫ ОПАСНОСТИ С ПРИМЕНЕНИЕМ RGB-ПРОЕКЦИИ МНОГОМЕРНЫХ ДАННЫХ ПЬЕЗОКВАРЦЕВОГО МИКРОВЗВЕШИВАНИЯ

Дроздова Е.В., канд. хим. наук, ORCID 0000-0002-0027-6598,
Кучменко Т.А., д-р хим. наук, проф., ORCID 0000-0001-7812-9195
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,
г. Воронеж, РФ
devrn13@mail.ru

Введение. Широкое распространение изделий на основе полимерных композиций во всех сферах жизни человека приводит к серьезному загрязнению окружающей среды не только продуктами их деструкции, но и токсичными соединениями, которые могут выделяться из полимеров в ходе их эксплуатации. Перспективным направлением для быстрой оценки уровня выделения летучих соединений (ЛС) из различных материалов и их детектирования является применение анализаторов с методологией «электронный нос» на основе химических пьезосенсоров. В рутинном анализе при интегральном детектировании смесей ЛС важным этапом становится быстрое сравнение многомерных данных массивов сенсоров, с последующей их классификацией на группы близости состава. Для этого применяются алгоритмы хемометрики, основными из которых являются методы главных компонент, проекции на латентные структуры, их модификации. Пакеты программ, как правило, дорогостоящие, предполагают дополнительное обучение оператора приборов и ресурсоемкие. Поэтому актуальна разработка новых, простых алгоритмов обработки данных, легко совместимых с программным обеспечением российских «электронных носов». Такой моделью может служить алгоритм «Coloristic», который «стягивает» многомерные данные массива сенсоров в точку с координатами RGB-пространства. При этом цветовые метки тесно связаны с природой и концентрацией соединений регистрируемых смесей.

Цель работы – применение нового способа обработки многомерных данных массива сенсоров с проекцией интегральных точек на RGB-пространство для оценки уровня эмиссии летучих соединений из изделий из ПВХ-пластизоля и их ранжирования на группы опасности по результатам пьезокварцевого микровзвешивания.

Основная часть. Исследования проводили на анализаторе газов “МАГ-8” (ООО “Сенсорика–Новые Технологии”, Россия). В экспериментальный массив были выбраны сенсоры с фазами: многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), прополис (ПК), прополис с хлоридом железа (III) (ПК с Fe**)**, полиэтиенгликоль себацинат (ПЭГСб), полиэтиленгликоль фталат (ПЭГФ), полиэтиленгликоль сукцинат (ПЭГС), полифениловый эфир (ПФЭ), триоктилфосфиноксид (ТОФО). Обучение массива сенсоров проводили по парам индивидуальных соединений и их смесей, которые являются основными летучими соединениями, выделяющимися из изделий из ПВХ-пластизоля и входящими в состав красок. В качестве тестового набора было выбрано 10 детских изделий из ПВХ-пластизоля и мягкой резины, ориентированных на возрастные категории 0+, 3+. Из-за неоднородного состава изделий из ПВХ-пластизоля (без и с краской) готовили для исследования несколько проб. Всего проанализировано 15 проб.

Таблица

Характеристика образцов из ПВХ-пластизоля

№ п /п	Образец (возрастная категория)	Производитель
1	Игрушка “колбаса” (0+) (1.1 – фрагмент без краски, 1.2 – фрагмент с краской)	ЗАО “Завод “Огонек” Россия
2	Игрушка “сыр” (0+) (2.1 – фрагмент без краски, 2.2 – фрагмент с краской)	
3	Игрушка “яйцо” (0+)	
4	Игрушка “Щенок Бруно” (0+) (4.1 – фрагмент без краски, 4.2 – фрагмент с краской)	
5	Игрушка “Солнце'” (3+)	–
6	Игрушка “Фризби” (3+)	Китай
7	Игрушка “Ё-ёжик'”(3+)	
8	Игрушка “Зеленая”(3+)	
9	Игрушка “Рыжая”(3+)	
10	Игрушка “Петушок” –стандарт (–) (10.1 – фрагмент без краски, 10.2 – фрагмент с краской)	ЗАО “Игрушки” Россия

Для повышения информативности результатов пьезокварцевого микровзвешивания и ранжирования сложных смесей ЛС, выделяемых ПВХ-полимерами, применили новый подход к обработке многомерных данных «*Coloristic*» [1], который стягивает многомерные данные массива сенсоров в точку с координатами RGB-пространства, с построением модели для оценки безопасности изделий из ПВХ-пластизоля с ранжированием образцов на группы опасности по уровню эмиссии ЛС. На первом этапе сравнили образцы проб изделий по интенсивности запаха используя первичноую информацию электронного носа – количественный аналитический сигнал всего массива $\Sigma S_{в.о}$ Гц·с, значениям $\Sigma S_{В.О.}$, Гц·с, значения площадей кодировали в цвет по интенсивности запаха в ранее предложенных границах цветовых меток и размещали полученные точки на RGB-пространство (рис.1). Без предварительной обработки первичной информации по результатам сорбции РГФ над образцами игрушек возможно их условное деление на 3 группы: *I* группа образцы № – 1.1, 1.2, 2.2, 3, 4.1; *II* группа – 5, 9 (иг-

рушки из мягкой резины): *III* – 6,7,8 (игрушки из мягкой резины). При этом следует отметить, что образцы игрушек из 1 группы были из одного набора, а образцы 5 и 8 были дополнительно ароматизированы, что полностью соответствуют органолептическим ощущениям.

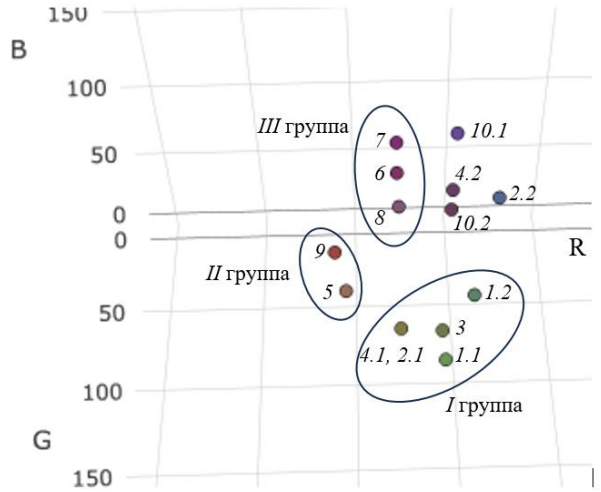


Рис. **1.** RGB-куб с проекциями интегральных цветовых меток по результатам микровзвешивания РГФ над образцами

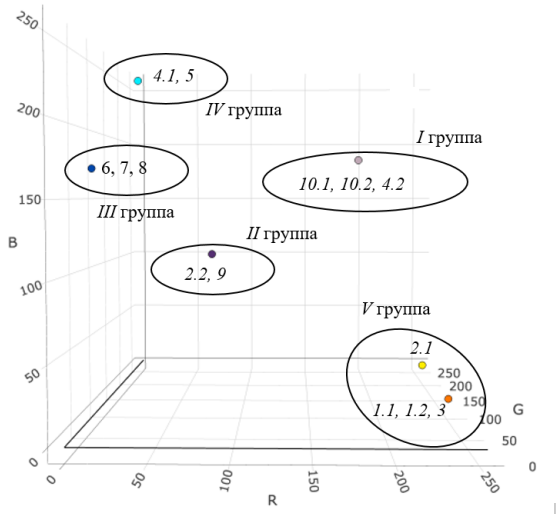


Рис. 2. RGB-куб с проекциями интегральных цветовых меток по результатам микровзвешивания РГФ над образцами после нормировки

На следующем этапе провели нормирование значений суммарной площади от 0 до 1 с учетом минимаксный значений полученных результатов, обработали полученные результатами по предложенному алгоритму с присвоением цветовых меток образцам с дальнейшим их проецированием в RGB пространство (рис. 2). По интенсивности запаха образцы разделились на 5 групп. Стоит отметить что помимо учета уровня запаха с помощью данной модели возможно разделить образцы по материалу, из которого изготовлены пробы. Так в группах *I* и *V* объединены изделия из ПВХ-пластизоля, причем в *V* группе все изделия из одного набора и производителя, в группе *III* – изделия из мягкой резины. Исключение составляют группы *II* и *IV*, где в одну группу объединились изделия, изготовленные из разных материалов, что может свидетельствовать о схожей природе ЛС, которые выделяются из них. Данная модель по суммарному аналитическому сигналу массива сенсоров позволяет оценить не только уровень эмиссии ЛС, но и идентичность рецептуры, материала изделия и катализаторов.

Заключение. Преимуществами данной модели по сравнению с другими алгоритмами обработки данных, являются простота, доступность применяемых некоммерческих ресурсов и совместимость с программным обеспечением приборов “электронный нос”.

Список литературы

1. Кучменко Т.А., Умарханов Р.У., Звягина О.В. Разработка множественных аналитических меток для летучих органических соединений по результатам сорбции на квантовых точках CdS в хитозане без и с модификацией Родамином 6Ж // Аналитика и контроль. 2023. Т. 27. №3. С 129-140. doi:10.15826/analitika.2023.27.3.001

УДК 543.613

МОНИТОРИНГ ПОРЧИ РЫБЫ ПЬЕЗОСЕНСОРАМИ С НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ ФАЗАМИ АЗОЛОТРИАЗИНОВ

Кучменко Т.А.[1,2], д-р хим. наук, проф., ORCID 0000-0001-7812-9195,
Дроздова Е.В.[1,2], канд. хим. наук, ORCID 0000-0002-0027-6598,
Вандышев Д.Ю.[2], канд. хим. наук, доц., ORCID 0000-0001-8606-458X,
Потапов А.Ю.[2] д-р хим. наук, доц., ORCID 0000-0001-8084-530X
[1]ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж, РФ
[2]ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж, РФ
devrn13@mail.ru

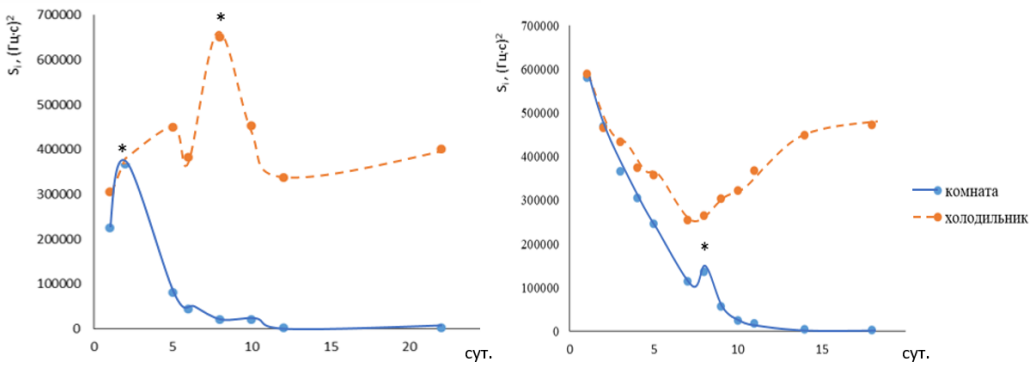
Введение. Контроль свежести рыбы критически важен из-за её склонности к быстрому микробиологическому и окислительному разрушению, которое формирует сложный профиль летучих соединений и влияет на пригодность продукта к потреблению. Одним из наиболее активно развивающихся направлений быстрого и неразрушающего контроля рыбы и других пищевых продуктов является применение “электронных носов”, информативность которых определяется не только чувствительностью отдельных сенсоров, но и различием откликов сенсорных покрытий на многокомпонентную равновесную газовую фазу (РГФ). Это позволяет, в отличие от моносенсоров и других тест-систем, зафиксировать разные стадии изменений продуктов, а значит и летучие соединения, и создавать универсальные системы для многих видов продуктов. Квантовые точки (КТ) представляют собой принципиально новый объект для разработки селекторных фаз сенсоров [1]. Особое внимание уделяется дополнительной модификации КТ различными сорбентами различной природы, с помощью которых возможно управлять избирательностью сорбции аналитов на сенсорах. Перспективными химическими соединениями для формирования селективности сенсорных систем, являются органические флуорофоры, к которым относятся азолотриазины. Сенсорные платформы, объединяющие преимущества нанолюминесцентных материалов, полимерных матриц и молекулярных флуорофоров, показали перспективу при регистрации их сорбционных свойств в парах летучих соединений с ярко выраженным изменением аналитического сигнала пьезокварцевых микровесов[2].

Цель исследования – изучение свойств азолотриазинов в качестве индикаторных реагентов в сенсорных системах для оценки изменения свойств рыбы при хранении по составу летучих соединений (ЛС) над ней.

Основная часть. Было синтезировано 5 флуоресцирующих реагентов с измененными свойствами в отношении отдельных классов соединений (спирты, амины, кислоты), которые были применены в качестве допирующих добавок при синтезе КТ CdS в хитозане и как индивидуальные

фазы. Квантовые точки CdS получали по ранее оптимизированной методике в условиях малозатратного синтеза при комнатной температуре. В итоговый массив были включены сенсоры с индивидуальными фазами АЮ-20, ДЮ-94, ДЮ-95, КТ, а также КТ, модифицированными реагентами АЮ-20, ДЮ-2, ДЮ-4, ДЮ-94. Для оценки взаимодействия покрытий с одной и той же газовой фазой и для характеристики структуры многоканального отклика массива сенсоров изучали пары индивидуальных тест-веществ, которые были выбраны как основные маркеры порчи рыбы, и их смесей. Исследование проводили на приборе «BioНос-диагност» (ООО «Сенсорика-Новые технологии», г. Воронеж) с инжекторным вводом РГФ в ячейку детектирования. Время измерения – 120 с. В качестве объектов исследования были выбраны лосось копченный и охлажденный, пробы которых хранили их в течение 3-х недель при различных условиях. Для оценки сорбции ЛС и изменения летучего профиля над образцами лосося применяли нормированные амплитудные характеристики и кинетический дескриптор *a(10/15)*, равный отношению откликов одного сенсора на 10-й и 15-й секундах регистрации сигнала, для оценки перераспределения вкладов отдельных сенсорных каналов при изменении многокомпонентной РГФ. Для обработки многомерных данных всего массива сенсоров применяли алгоритм «Coloristic» [3].

На первом этапе на модельных аналитах было показано, что различительная способность мультисенсорной системы определяется не абсолютными значениями откликов отдельных сенсоров, а уникальным многомерным профилем (конфигурацией) и кинетикой сигналов всего массива покрытий при их взаимодействии с газовой фазой. При анализе равновесной газовой фазы над свежим и копченым лососем, хранившимся при 22 и 3-5 °С в течение 3 недель, установлена выраженная временная динамика интегральных и кинетических откликов массива. Для свежего лосося максимум интегрального отклика наблюдался на 2-е сутки при 22 °С и на 9-е сутки при 4 °С; для копченого лосося динамика отклика отличалась (рис. 1).



а) б)

Рис. 1. Динамика интегрального отклика массива пьезосенсоров на РГФ над свежим (а) и копченым (б) лососем при различных условиях хранения * – автопротеолиз тканей

Обработка набора *a(10/15)* методом «Coloristic» показала различия многомерных сенсорных профилей в зависимости от типа образца, температуры и времени хранения (рис. 2).

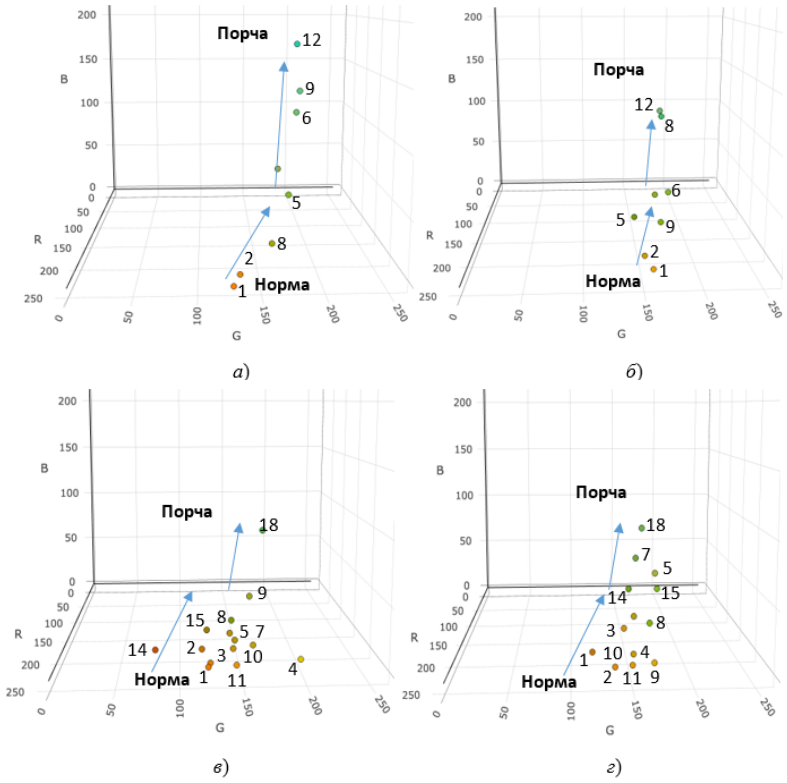


Рис. 2. Интегральные цветовые метки для набора кинетических дескрипторов *a(10/15)* для проб лосося размороженного (*а, б*), копченого (*в, г*) при хранении при 22 ºС (*а, в*) и 4 ºС (*б, г*). Цифры у меток соответствуют времени контроля (сутки)

Заключение. Полученные результаты показывают, что аналитически значимая информация распределена между сенсорными каналами и включает как амплитудную, так и кинетическую составляющие, что обосновывает применение перекрестно-чувствительного массива для мониторинга изменений летучего профиля сложных пищевых систем.

Информация о финансовой поддержке. *Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-16-00191*

Список литературы

1. *Lai S., Chang X., Fu Ch.* Cadmium sulfide quantum dots modified by chitosan as fluorescence probe for copper (II) ion determination// Microchimica Acta. 2009. V. 165. P. 39–44. doi: 10.1007/s00604-008-0112-3
2. *Кучменко Т.А., Вандышев Д.Ю., Ягов В.В., Умарханов Р.У., Леденева И.В.* Сравнение возможностей методов экспрессной оценки селективности и эффективности аналитического сигнала флуоресцентных фаз разной природы // Журнал аналитической химии. 2024. Т. 79. № 7. С. 782-799.
3. *Кучменко Т.А., Умарханов Р.У., Звягина О.В.* Разработка множественных аналитических меток для летучих органических соединений по результатам сорбции на квантовых точках CdS в хитозане без и с модификацией Родамином 6Ж // Аналитика и контроль. 2023. Т. 27. №3. С 129-140. doi:10.15826/analitika.2023.27.3.001

УДК 543.06

СРАВНЕНИЕ ЕДИНИЧНЫХ СЕНСОРОВ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ КОНТРОЛЯ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА

Кучменко Т.А., д-р хим. наук, проф., ORCID: 0000-0001-7812-9195
Умарханов Р.У., канд. хим. наук, доц., ORCID: 0000-0001-5113-6096
Жданкина А.В., Левченко В.
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,
г. Воронеж, РФ
rus_270487@mail.ru

Для оперативного производственного контроля летучих соединений, выделяющихся из пенополиуретана (ППУ), представляет интерес сокращение числа чувствительных элементов в массиве сенсоров для упрощения и уменьшения прибора.

Цель работы - сравнить информативность единичных пьезокварцевых сенсоров при измерении летучих соединений (ЛС) ППУ и установить ограничения односенсорного контроля по интенсивности и типу запаха.

В исследовании применяли два портативных прибора с миниатюрной измерительной ячейкой с одним пьезосенсором в каждом. Один сенсор имел покрытие на основе гидроксиапатита (ГА), второй — на основе нанокомпозита с квантовыми точками CdS в хитозане с добавкой родамина 6Ж (CdS/родамин 6Ж). Измеряли ЛС, выделяющиеся из образцов ППУ различной маркировки и точек блоков; регистрировали максимальное изменение частоты колебаний пьезосенсора за 60 с контакта с ППУ ΔF и площадь под хроночастотограммой S, Гц·с. Получен пакет данных из 153 результатов измерений в лаборатории предприятия по производству ППУ. Дополнительно к регистрируемым данным рассчитывали кинетические параметры сорбции - отношения откликов каждого сенсора в разные моменты времени, отражающие сорбцию регистрируемой смеси с покрытием.

На первом этапе исследования оценивали повторяемость откликов обоих сенсоров в разных точках одного блока с маркировкой ППУ 72.2240. Установлено, что сенсор CdS/родамин 6Ж давал более выраженный отклик, чем сенсор ГА (рис. 1). График демонстрирует явно выраженную чувствительность сенсора с нанокомпозитом на основе квантовых точек по отношению к ЛС ППУ. Однако при повторении измерения в каждой точке для этого сенсора также характерны большие разбросы аналитических сигналов, что не может быть удовлетворительным свойством, несмотря на высокую чувствительность. Сенсор с ГА в разных точках блока фиксирует близкие и хорошо повторяющиеся аналитические сигналы, при этом чувствительность микровзвешивания ЛС этим сенсором, по сравнению с сенсором на основе нанокомпозита меньше в 1,5-4 раза.

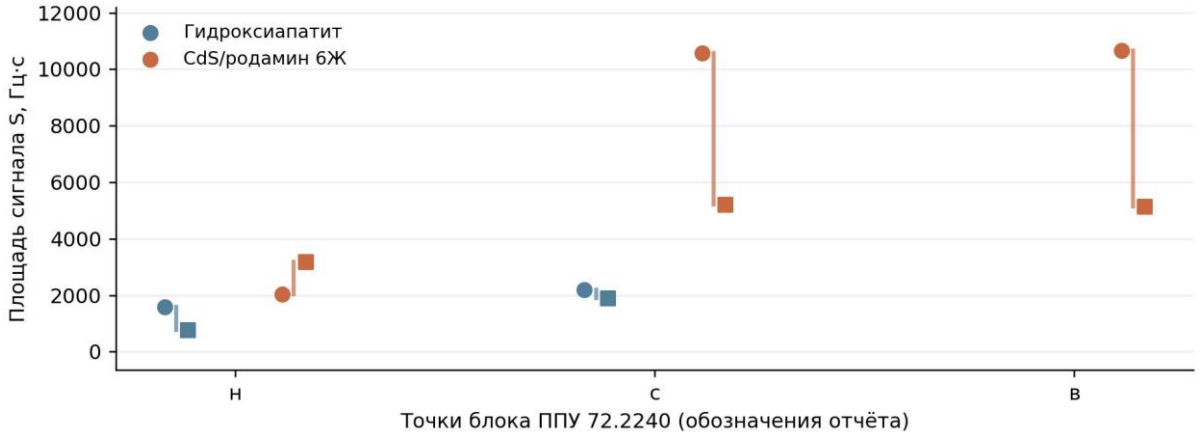


Рисунок 1 — Площади сигналов сенсора для трёх точек блока ППУ 72.2240; указаны повторы для одной точки блока

Из этого эксперимента следует первый методический вывод: результата одного измерения не достаточно для надежной оценки интенсивности эмиссии ЛС из ППУ и нахождения корреляции их с балльной оценкой.

На втором этапе были протестированы пробы с оценками от слабо выраженного до резко выраженного запаха и различные области одного блока. При этом S и ΔF отражают не одно и то же свойство выходной кривой: максимум зависит от наибольшей мгновенной нагрузки покрытия за время контакта, а площадь учитывает сигнал на всём временном интервале нагрузки. Если кривая быстро растёт или, напротив, постепенно выходит на плато, одинаковый максимум может сопровождаться разной площадью. Поэтому для единичного сенсора необходимо сохранять всю хроночастотограмму, а не только максимальное значение и устанавливать корреляцию с баллами органолептической оценки специалистами по более информативному сигналу.

Для качественного сопоставления химического состава запаха проб блоков ППУ изучены отношения откликов одного сенсора в разные моменты измерения (кинетические параметры сорбции). При выраженных сигналах формы кинетических диаграмм различались, но при слабом выделении летучих соединений возрастала неоднозначность различия кинетических параметров на разных временных участках. Установлено по полному набору кинетических параметров, что они для двух сенсоров близки для части проб с дескриптором «рыбный» (по органолептической оценке комиссией). Особенностей идентичности форм набора кинетических параметров дескриптора «старый диван» без дополнительных измерений не установлено. Из этого следует, что ни один единичный сенсор не позволяет в достаточной мере зафиксировать набор ЛС.

Для нескольких точек контроля в пределах одного образца установлено, что значительный разброс внутри одной марки нельзя усреднять и объяснять плохой повторяемостью результатов детектирования. В представленной серии для пробы ППУ 14.2236 в точке «н» два зарегистрированных значения площади CdS/родамина 6Ж составили 15 252,5 и 1105,5

Гц·с. Эти результаты требуют проверки условий измерения, в частности, контакта ячейки с поверхностью и начала регистрации сигналов сенсора. Такие различия могут быть критичны при выбраковке блоков на пороге приемлемости. Аналогичная неоднородность оценки возможна между разными участками блока. При применении единичного сенсора рекомендовано измерять ЛС материала не менее пяти раз в разных точках в цехе и дважды в лаборатории, что критично для рутинного анализа.

Миниатюризация ячейки детектирования меняет площадь контакта с материалом и объём воздуха около сенсора. Уменьшение диаметра основания приводит к сокращению площади контакта примерно в 25 раз, а объёма воздуха — примерно в 35 раз, по сравнению с восьмисенсорным прибором. Это могло уменьшать ложные колебания базовой линии при установке прибора, но вместе с тем изменяло условия поступления паров и соотношение сигналов сенсоров. Следовательно, сравнивать числовые пороги между геометрически разными приборами можно только после отдельной градуировки для прибора в каждом исполнении. Так уменьшение высоты ячейки детектирования снижает различение летучих фракций ППУ.

Отдельно оптимизировали время контакта прибора с пробами: для выраженного запаха рекомендована регистрация в течение 60 с; время 80–120 с оптимальная для слабопахнущих проб. Унифицированный режим нагрузки для всех проб рекомендован 100 с.

Для принятия решения о типе запаха и присвоения определенных описательных дескрипторов должны быть применены все виды аналитической информации. Для единичных сенсоров информативность набора кинетических параметров ограничена качеством выходной кривой. Если сигнал мал относительно колебаний базовой линии, деление значений в отдельные моменты времени нагрузки может дать нестабильное отношение, не отражающее изменения состава смеси ЛС. Для методики обязательно нужны критерии достаточного изменения амплитуды сигнала и формы кривой, а также метка «оценка невозможна» для сомнительных измерений.

Сравнение двух сенсоров с разными покрытиями полезно для оценки решения различных задач. Если нужен сигнал тревоги о сильном выделении летучих соединений, можно оценивать площадь наиболее чувствительного сенсора. Для уточнения характера запаха важны согласование двух разных покрытий и форма кинетики, поскольку одинаковая интенсивность не гарантирует одинакового состава.

Единичный сенсор пригоден для предварительного отбора образцов с выраженным сигналом; два сенсора и кинетическая обработка расширяют возможности различения характера запаха. Для приёмочного контроля нужны проверка повторяемости, правила отбора точек блока и согласованная с комиссией шкала. Для надежного принятия решения не рекомендуется уменьшать до одного сенсора число измерительных элементов.

УДК 543.54.06.08

ЦИФРОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАПАХА ПЕНОПОЛИУРЕТАНА

Кучменко Т.А., д-р хим. наук, проф., ORCID 0000-0001-7812-9195,
Умарханов Р.У., канд. хим. наук, доц., ORCID 0000-0001-5113-6096
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»
rus_270487@mail.ru

Запах новой мебели является документированным поводом для обращений потребителей. Вместе с тем опубликованная статистика обычно объединяет изделия из разных материалов – наполнителей и каркасов (табл. 1). Неофициальная статистика гораздо убедительнее.

Таблица 1

Частота жалоб населения на запах мебели

Источник	Что установлено
Агентство защиты потребителей Южной Кореи, опрос 304 покупателей новой мебели, 2007 г.	87,5 % сообщили о неприятном запахе; 43,6 % — о раздражении глаз или горла.
То же агентство, зарегистрированные обращения за 2002–2005 гг.	264 жалобы на запах мебели: 34, 43, 88 и 99 по годам.
Роспотребнадзор по Мордовии, обращения о качестве воздуха в жилье за 2017–2018 гг.	22 % обращений относились к объединённой группе: новые окна, натяжные потолки, линолеум или новая мебель.

В связи с широким распространением в качестве наполнителей пенополиуретана различной жесткости и плотности актуально выявлять партии ППУ с нежелательным запахом до изготовления или отгрузки изделия. Контроль запаха пенополиуретана ППУ на производстве обычно основан на органолептической оценке, результат которой зависит от интенсивности летучей фракции и характера запаха. Недостатками такой оценки является некорректная методика: замеры проводятся непосредственно в цеху, где уровень летучих соединений соответствует воздуху рабочей зоны и проводить объективный органолептический контроль запаха в таких условиях не корректно, можно выявить образцы только с заведомо высоким уровнем эмиссии летучих соединений. Также к летучим соединения (ЛС) ППУ относятся азот-содержащие едкие вещества, что также приводит к неравномерным оценкам участниками комиссии. Значительную роль играет и привыкание (адаптация) к запаху на производстве, что не позволяет объективно оценить уровень запаха при низкой выраженности. Также сложно объективно описать запах дескрипторами («плесневелый», «старый диван», «рыбный», неопределенный «другой»). В связи с этим остро стоит задача объективизации оценки уровня эмиссии ЛС из пенополиуретана инстру-

ментальными методами в оценках, понятных дегестатору. Перспективно для решения задачи применение газовых сенсоров с регулируемой чувствительностью и селективностью к компонентам запаха, вызывающих наибольшее раздражение у потребителя.

Цель работы — определить, какие характеристики сигналов массива пьезокварцевых сенсоров пригодны для цифрового описания интенсивности и вербальной характеристики запаха ППУ и сопоставления с оценками специалистов.

Исследованы образцы сырья, полуфабрикатов и готовых ППУ разной маркировки и длительности хранения. Проведено не менее 120 измерений в производственных условиях и 150 в лаборатории. Применены два прибора с массивами по восемь пьезокварцевых сенсоров с различными сорбционными покрытиями. Первый массив включал CdS, ТОФО, ZrO, гидроксиапатит, полиэтиленгликоль себацинат, прополис, дициклогексан-18-краун-6 и родамин 6Ж; второй имел иной состав покрытий – различный состав нанокомпозитных покрытий на основе квантовых точек сульфида кадмия в хитозане. Смесь летучих соединений подавали к сенсорам при фронтальном контакте измерительной ячейки с образцом, регистрируя изменение частоты в течение 60 с.

Количественными характеристиками откликов массивов сенсоров является площадь выходных кривых сенсоров и отклики ΔF_{max}, Гц отдельных сенсоров с разными покрытий; качественную оценку состава ЛС отражает конфигурация «визуального отпечатка» сигналов восьмиканального массива, построенная по нормированным откликам и отношениям откликов пар сенсоров (параметров парной чувствительности). Такая обработка позволяет раздельно обсуждать уровень сенсорного сигнала и различия состава регистрируемой летучей фракции. Площадь сигнала в этих условиях служит сравнительной мерой поступления веществ в ячейку, но не является прямым измерением концентрации отдельных соединений или интенсивности восприятия человеком.

Для сравнения природы регистрируемой смеси в отчёте рассчитаны параметры парной чувствительности A(i/j) как отношения откликов сенсоров с разными покрытиями. Из 28 возможных уникальных пар массива выделены восемь информативных, а для сопоставления сырья и ППУ — пять наиболее устойчивых. Такой выбор уменьшает число признаков, используемых при интерпретации, но его следует закрепить до проверки на независимой серии, иначе результат будет зависеть от отбора удобных пар по изученным пробам. При слабых сигналах отношение двух откликов дополнительно чувствительно к ошибке знаменателя.

На примере ППУ марки 2236 с органолептическими оценками 1 и 5 баллов установлены различия величины и распределения откликов в массиве сенсоров (рис. 1). Площадь сигнала составляла соответственно 6129 и 96 949 Гц·с. Эти измерения иллюстрируют различительную способность

прибора, демонстрируют корреляцию с содержанием ЛС, но не позволяют оценить точность балльного прогноза для всей совокупности образцов.

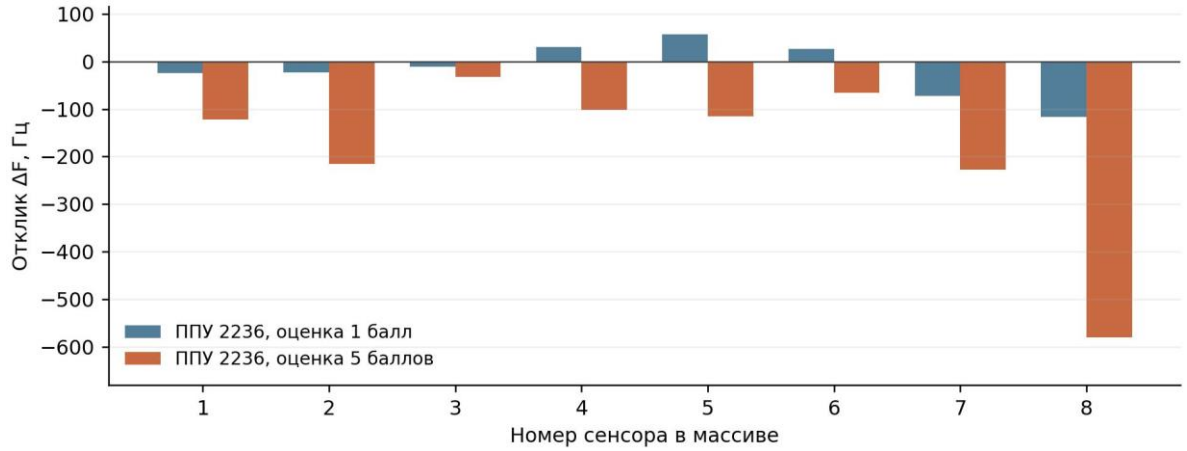


Рис. 1. Отклики восьми сенсоров массива 1 для двух измеренных образцов ППУ 2236 с органолептическими оценками 1 и 5 баллов

Массив 1 дал более устойчивые и информативные сигналы для этих объектов, чем массив 2. В отчёте для дальнейшей работы выделены сенсоры 1, 3, 5–8, причём сигналы 3, 6–8 охарактеризованы как наиболее надёжные; для иных оттенков запаха могут оказаться значимыми также сенсоры 4 и 7. Установлено, что методика начала измерения существенно влияет на результат: установка ячейки до запуска регистрации с выдержкой 8–12 с снижала ложные отклики. При сопоставлении по одной пробе ППУ В-64 площадь уменьшилась с 10 784 до 5170 и 3550 Гц·с в двух измерениях после изменения режима; влияние режима следует учитывать при разработке стандартной процедуры тестирования реальных образцов.

Внутренняя нормировка по отклику одного из сенсоров уменьшала влияние разной чувствительности покрытий на форму отпечатка. Отношения откликов пар сенсоров отражали изменения распределения сигнала между каналами, поэтому образцы со сходной суммарной площадью могли иметь различный профиль. Это особенно существенно для перехода от одной числовой оценки интенсивности к описанию типа запаха. Однако отношения при малых сигналах и быстром испарении компонентов становятся менее устойчивыми; такие результаты следует сопровождать порогом применимости и повторной регистрацией.

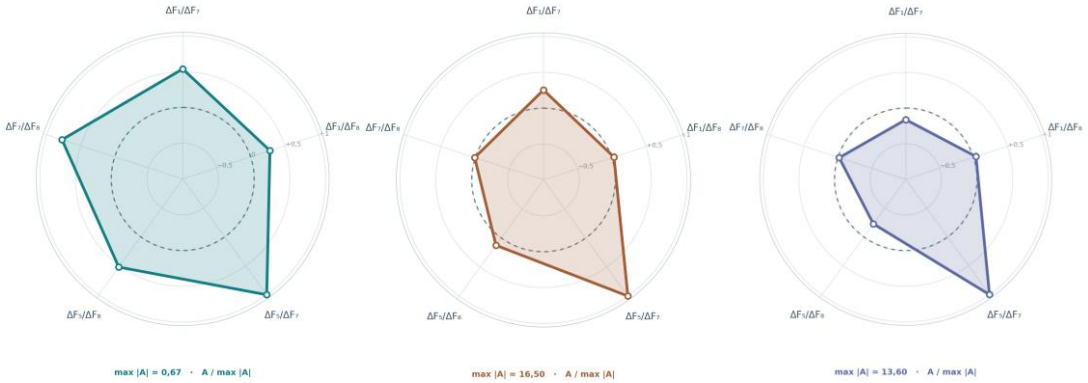
Для проверки смысловой интерпретации признаков в качестве сравнительных образцов использованы сырьевые компоненты. Например, полимерполиол, два амина и метиленхлорид давали неодинаковое распределение откликов между каналами; изменение сигнала ППУ можно сопоставлять с такими эталонными профилями (рис. 2). Это сопоставление указывает на сходство совокупного отклика, но не подтверждает идентичность состава выделений и не устанавливает концентрацию конкретного вещества без независимого метода. Особенно осторожно следует рассматривать дескриптор «рыбный»: сенсорный образ может быть связан с не-

сколькими компонентами технологического процесса, а человеческая оценка зависит от их соотношений и порогов восприятия.

В производственной серии образцы одного наименования исследовали в разных точках блока, и абсолютные отклики не всегда совпадали даже при одинаковой оценке комиссии. Это соответствует задаче контроля неоднородного материала: единичное место контакта не обязательно представляет весь блок. Для сопоставления партий необходимо заранее определить места и число измерений, время после изготовления, способ установки ячейки и обработку результатов.

Для предварительной шкалы использована площадь интегрального сигнала: значения порядка 1000–3000 Гц·с сопоставлялись с 1 баллом, 15 000–30 000 — с 3 баллами, 50 000–70 000 — с 5 баллами. Диапазоны предложены для данного режима и массива. Кроме того, одинаковый балл интенсивности не описывает, какой именно оттенок запаха стал причиной замечания. В цифровом заключении эти признаки целесообразно представлять раздельно: оценка силы сигнала и группа органолептических дескрипторов. Совместное использование площади выходных кривых и формы многосенсорного отклика перспективно для ранжирования ППУ по выраженности и типу различимого запаха. Предложенная балльная шкала остаётся предварительной: необходимы единый словарь органолептических дескрипторов, повторные измерения в разных точках блока, контроль температуры и независимая проверка согласованности прогноза с оценками комиссии на новых партиях.

По результатам двухлетней работы предложена шкала качественного описания смеси ЛС по сигналам сенсоров и присвоения регистрируемым сенсорами смесям описательные дескрипторы, характерные для данного вида изделия (плесневелый, резкий, аммиачный, рыбный, другой) (рис. 2).



«Рыбный», 5 баллов «Старый диван», 1 балл «Влажный», 2 балла

Рис. 2. Профили расчетных показателей сигналов сенсоров, соответствующих разным органолептическим дескрипторам запаха блоков ППУ

Подход перспективен для разработки прибора оцифровки, объективной характеристики запаха как на производстве, так и готовых изделий.

УДК 543.27.8

АНАЛИЗ ПАТТЕРНОВ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ КОЖИ «ЭЛЕКТРОННЫМ НОСОМ» У ДОБРОВОЛЬЦЕВ С БОЛЕЗНЬЮ ПАРКИНСОНА И РАССЕЯННЫМ СКЛЕРОЗОМ

Новикова Л.Б.[1,2] ORCID 0000-0002-9372-8038,
Кучменко Т.А.[1,3] д-р хим. наук, проф., ORCID 0000-0001-7812-9195,
Менжулина Д.А.[2] ORCID 0000-0003-3342-2659,
Новикова А.О.[2] ORCID 0009-0001-4182-6744
[1]ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж, РФ
[2]ФГБОУ ВО «Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко», г. Воронеж, РФ
[3]ФГБУН «Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской Академии Наук», г. Москва, РФ
larisa-alina@ya.ru

Введение. Нейродегенеративные заболевания (НДЗ) — группа прогрессирующих патологий нервной системы, диагностика которых на ранних стадиях остаётся сложной. К ним относятся рассеянный склероз (РС) и болезнь Паркинсона (БП). Ведущие механизмы НДЗ — окислительный стресс, митохондриальная дисфункция и воспаление [1]. Летучие органические соединения (ЛОС) отражают состояние организма и межсистемные взаимодействия. Они присутствуют в крови, слюне, моче и поте, но их сбор инвазивен и требует контроля условий и объёма [2]. Состав ЛОС зависит от состояния организма (болезнь, стресс, питание, физическая активность) и формируется при участии нервной, иммунной и эндокринной систем [3]. ЛОС — низкомолекулярные вещества, переходящие в газовую фазу и выделяющиеся с выдыхаемым воздухом, через кожу. «Электронный нос» (ЭН) регистрирует интегральный «обонятельный отпечаток» — совокупный паттерн ЛОС над кожей, отражающий системные метаболические изменения. При НДЗ этот паттерн меняется из-за нарушения работы нервной системы, воспаления и изменений обмена нейромедиаторов и липидов [3]. Анализ ЛОС даёт общую картину состояния организма и связей между его системами.

Цель — оценка диагностической информативности массива пьезокварцевых сенсоров ЭН Bio-8 по паттернам летучих органических соединений кожи добровольцев с болезнью Паркинсона и рассеянным склерозом.

Основная часть. ЭН Bio-8 — массив из шести пьезокварцевых сенсоров на объёмных акустических волнах (10–15 МГц), регистрирующих сорбцию летучих соединений. Помимо традиционных биогидроксиапатита и нитрата оксида циркония, использованы новые сорбционные фазы на

основе квантовых точек сульфида кадмия в хитозане: CdS/хитозан (немодифицированный и модифицированный ДЦГ-18-К-6 или родамином 6Ж) и ПЭГСб (ООО МИП «Сенсорика — Новые технологии», Россия). Прибор Bio-8 подключали к персональному компьютеру с программным обеспечением (ПО) «MAG Soft»; аналитическую информацию обрабатывали автоматически. В качестве количественных характеристик использовали максимальные сигналы сенсоров (ΔF_{max}, Гц), для качественных — кинетический сигнал ΔF_i (Гц) при контакте с кожей и без него, а также параметр парной чувствительности $A_{i/j}$ [3]. Для пяти расчётных показателей после ранжирования по возрастанию введены условные границы цветовых меток и кодирование в цветовом пространстве RGB.

Обследованы 32 добровольца: 17 пациентов с БП и РС и 15 здоровых лиц (контрольная группа). Сканирование ЛОС кожи предплечий проводили на приборе Bio-8 в течение 12 месяцев (2024–2025 гг.) фронтальным методом ввода пробы при контакте с кожей (60 с). Измерения выполняли «на месте» — на дому и в клинике в присутствии медработника, с соблюдением норм этики и подписанием информированного согласия.

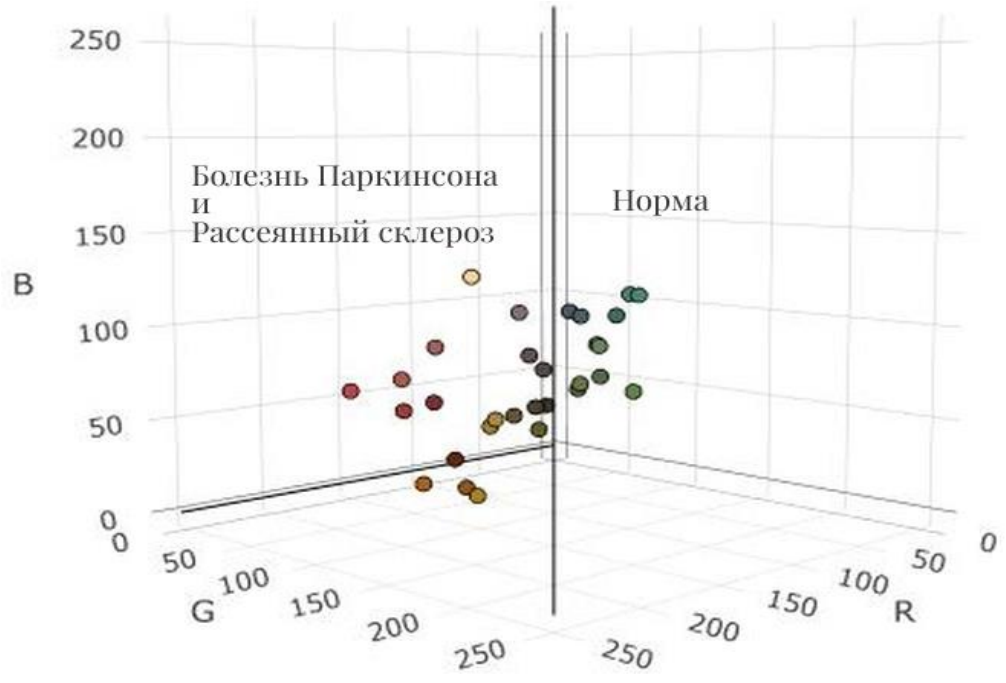


Рис. Пример распределения интегральных меток для результатов сканирования ЛОС кожи добровольцев из групп «Норма» и «НДЗ» в пространстве RGB по результатам цветового кодирования

На рисунке показано распределение интегральных меток результатов сканирования ЛОС кожи добровольцев групп «Норма» и «БП и РС» в пространстве RGB. Каждая точка — результат сканирования одного добровольца; цвет определяется совокупностью пяти расчётных показателей, закодированных в RGB. Цветовой код отражает сорбционный отклик массива пьезокварцевых сенсоров. Распределение точек в RGB можно рассматривать как визуализацию аналитического сигнала. Точки группы «БП и РС» лежат отдельно от «Нормы», но в одной области — паттерн ЛОС при НДЗ меняется. Разделение цветовых кодов в пространстве RGB свидетельствует о различиях летучих профилей групп и интерпретируется как изменение интегрального паттерна летучих соединений.

Заключение. Прибор Bio-8 с массивом пьезокварцевых сенсоров и автоматизированной обработкой сигналов в ПО «MAG Soft» регистрирует диагностически значимые паттерны ЛОС кожи. Количественные ($\Delta F_{max,}$ Гц) и качественные (ΔF_i Гц, $A_{i/j}$) характеристики с цветовой ранжировкой позволяют различать добровольцев с БП и РС и здоровых добровольцев.

Список литературы

1. Lagopati N. The Role of Nano-Sensors in Breath Analysis for Early and Non-Invasive Disease Diagnosis / N. Lagopati, T.-F. Valamvanos, V. Proutsou, K. Karachalios, N. Pippa, M.-A. Gatou, I.-A. Vagena, S. Cela, E. A. Pavlatou, M. Gazouli, E. Efstathopoulos // Chemosensors. – 2023. – Vol. 11. – P. 317. – DOI 10.3390/chemosensors11060317.
2. Oharazawa A. Metabolome analyses of skin dialysate: Insights into skin interstitial fluid biomarkers / A. Oharazawa, G. Maimaituxun, K. Watanabe, T. Nishiyasu, N. Fujii // Journal of Dermatological Science. – 2024. – Vol. 114, № 3. – P. 141–147. – DOI 10.1016/j.jdermsci.2024.04.001.
3. Кучменко Т. А. Обоснование возможности применения высокочувствительных пьезосенсоров в открытой системе для получения диагностической информации о летучих веществах кожи / Т. А. Кучменко, Д. А. Менжулина, И. А. Мураховский // Журнал аналитической химии. – 2023. – Т. 78, № 8. – С. 711–727. – DOI 10.31857/S0044450223080108.

УДК 543.08

ПРИМЕНЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СОРБЦИИ ДЛЯ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ ГАЗОВОГО ПРОФИЛЯ КОЖИ

***Кучменко Т.А.,*[1,2]**, д.-р хим. наук, проф., ORCID 0000-0001-7812-9195,
***Хмелевская Т.Н.*[3]**, канд. хим. наук, доц. ORCID 0000-0002-6170-4613
[1]ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий, г. Воронеж, РФ
[2]ФГБУН «Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской Академии Наук», г. Москва, РФ
[3]ФГБОУ ВО «Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко», г. Воронеж, РФ
tak1907@mail.ru, tatiana_ilinova@mail.ru

Введение. Перспективным направлением развития современной диагностики является разработка неинвазивных методов анализа биологических проб, основанных на определении летучих органических соединений (ЛОС), образующихся в результате метаболических процессов. Изменение состава и содержания ЛОС при патологических состояниях позволяет рассматривать газовый профиль, в том числе выделяемый кожей, как источник диагностически значимой аналитической информации [1]. Для решения подобных задач могут применяться многосенсорные газоаналитические системы типа «электронный нос», обеспечивающие регистрацию совокупного отклика массива сенсоров на аналиты в газовой смеси без ее разделения [2]. Первичный отклик представляет собой максимальные сигналы сенсоров, которые сильно зависят от концентрации веществ в смеси, что может повлиять на ложность диагностической информации. Надежнее применять расчетные интенсивные параметры, в частности, кинетические параметры, характеризующие сорбцию летучих соединений на различных временных участках хроночастотограмм.

Цель – оценить возможности применения кинетических параметров сорбции для дифференциации газового профиля кожи на группы, ассоциированные с наличием или отсутствием злокачественных новообразований.

Основная часть. Газовый профиль кожи исследовали методом пьезокварцевого микровзвешивания с использованием восьмисенсорного газового анализатора. В качестве чувствительных слоев применяли композиты на основе хитозановой матрицы квантовых точек CdS чистых и моди-

фицированных допирующими агентами: три-н-октилфосфиноксидом, 4-аминоантипирином, полиэтиленгликоль-себацинатом, полиэтиленгликоль-сукцинатом, дициклогексано-18-краун-6 и родамином 6Ж, полученные методом зеленого синтеза, а также гидроксиапатит [3]. Различия в составе покрытий обеспечивали дифференцированную чувствительность сенсорного массива к отдельным классам летучих соединений. Исследования включали сканирование газового профиля кожи добровольцев двух диагностических групп, ассоциированных с наличием и отсутствием злокачественных новообразований. В качестве аналитических характеристик на первоначальном этапе было рассмотрено 10 кинетических параметров (*a*), из которых по критериям минимальной вариабельности и высокой специфичности были отобраны наиболее информативные показатели, включая *a*(25/55), *a*(30/40) и a(30/60). Для визуализации аналитических данных выбранным кинетическим параметрам были присвоены цветовые метки с последующим их суммированием. Полученные цветовые координаты нанесены в пространстве RGB (рис.1).

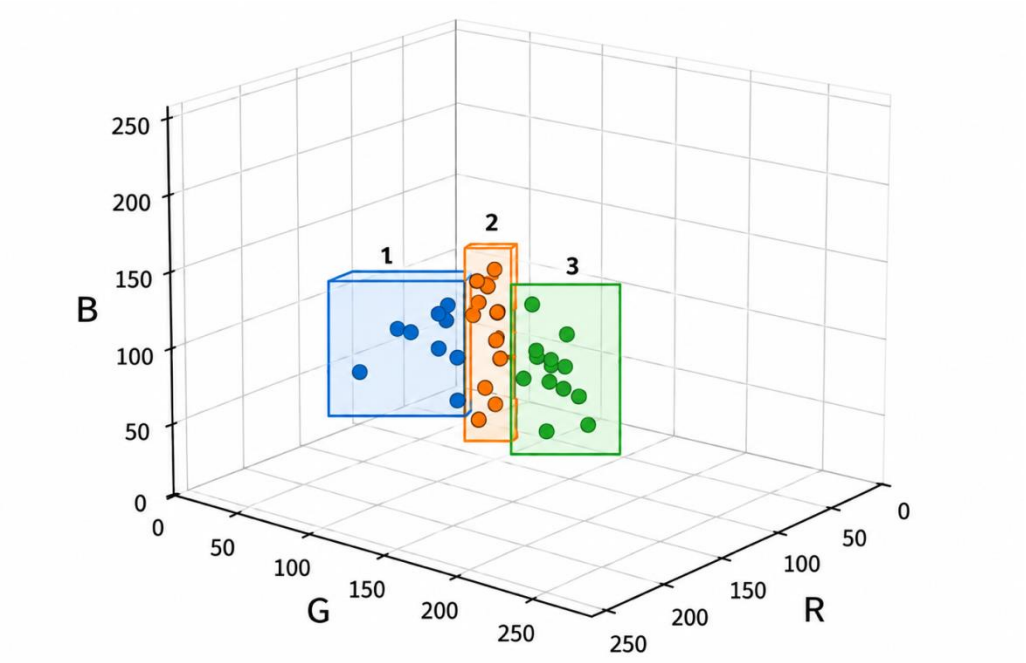


Рис. 1. Ранжирование добровольцев на группы в пространстве RGB по газовому профилю на основе кинетических параметров сорбции: 1- группа больных с установленным наличием злокачественных новообразований; 2 – добровольцы с текущими отклонениями от физиологической нормы (повышенное артериальное давление, повышенная утомляемость и т.д), а также больные с положительным откликом на проводимую терапию, согласно клиническим показателям; 3 – условно здоровые добровольцы

Как видно из рисунка, предложенный подход позволяет осуществлять стратификацию добровольцев по особенностям газового профиля кожи. Попадание в одну классификационную группу свидетельствует о схожести летучего метаболома, что согласуется с клиническим диагнозом врача-онколога. Повышение метрологической надежности требует увеличения численности выборки с учетом таких факторов, как различие нозологий, пола, возраста обследуемых.

Заключение. Кинетические параметры сорбции, получаемые на основе результатов сканирования газового метаболома с применением системы типа «электронный нос», позволяют проводить дифференциацию обследуемых на группы, ассоциированные с наличием и отсутствием злокачественных новообразований. Использование расчетных характеристик снижает зависимость результата классификации от абсолютной величины сигнала сенсоров и концентрации отдельных компонентов газовой смеси и позволяет учитывать особенности взаимодействия летучих соединений с чувствительными покрытиями во времени.

Список литературы

1. Vassilenko, V. Diagnosis of Carcinogenic Pathologies through Breath Biomarkers: Present and Future Trends / V. Vassilenko, P. C. Moura, M. Raposo // Biomedicines. – 2023. – Vol. 11, no. 11. – Art. 3029. – DOI 10.3390/biomedicines11113029.
2. Установление особенностей газового профиля кожи онкологических больных с применением «электронного носа» на квантовых точках: пилотное исследование / Т. А. Кучменко, Т. Н. Хмелевская, Э. З. Узбеков, А. А. Климович // Журнал аналитической химии. – 2026. – Т. 81, № 1. – С. 105–119. – DOI 10.7868/S3034512X26010078. – EDN JKDRSY.
3. Патент № 2838782 C9 Российская Федерация, МПК C09K 11/54, C09K 11/56, B82B 3/00. Способ синтеза модифицированных квантовых точек сульфида кадмия / Т. А. Кучменко, Т. Н. Хмелевская, Р. У. Умарханов [и др.]; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий». – Заявл. 27.04.2024 ; опубл. 21.07.2025. – EDN CZXIIC.

УДК 543.27+637.12.04/.07

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ МАТРИЦЫ ПРОБЫ НА СИГНАЛЫ ПЬЕЗОСЕНСОРОВ

Шуба А.А., канд. техн. наук, доц., ORCID 0000-0001-8160-9464
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,
г. Воронеж, РФ
shuba@vsuet.ru

Введение. Оценка качества и безопасности пищевых продуктов является основополагающим фактором для здоровья населения. Разработка новых методов и способов, которые позволили бы получать быстро значимую аналитическую информацию и делать более точные прогнозы относительно качества продукта, является важным направлением в аналитической химии. Применение сенсорных методов анализа позволяет ускорить процесс получения аналитической информации, однако часто за счет снижения точности в оценке показателей. Поэтому разработка подходов для увеличения точности прогноза при использовании косвенных методов анализа является актуальным направлением.

Целью исследования было изучение выходных и расчетных данных пьезосенсоров при анализе газовой фазы молока с введением пробы сравнения для оценки КМАФАнМ.

Основная часть. В качестве объектов исследования было выбрано две пробы сырого молока с разным содержанием микроорганизмов (10^4 - 10^5 КОЕ/мл). В качестве пробы сравнения применяли пастеризованное молоко с различным содержанием жиров (2,5% и 3,2%).

Газовую фазу над пробами молока измеряли с помощью массива пьезосенсоров на приборе «МАГ-8» в статических условиях, время измерения 80 с. В качестве покрытий сенсоров использовали глубокие эвтектические растворители с различными типами стабилизаторов и покрытия с включением мицеллярного казеина молока. Массив сенсоров перед анализом проб молока тренировали по парам индивидуальных летучих соединений. Для учета влияния минерального состава молока на сигналы сенсоров для проб после измерения газовой фазы были измерены другие параметры: pH, электропроводность, температура и окислительно-восстановительный потенциал.

Из проб сырого молока после перемешивания отбирали по 1 $см^3$ и добавляли к 20 $см^3$ пастеризованного молока в пробоотборник объемом 100 $см^3$, герметично закрывали и ставили в термостат при температуре 37ºС на один и три часа вместе с пробами пастеризованного молока (внутренний стандарт). После термостатирования исследовали газовую фазу проб молока с помощью массива пьезосенсоров и параллельно для каждой пробы определяли КМАФАнМ по стандартной методике [1]. Результаты анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты анализа проб молока различными методами

Проба	T, °C	pH	æ, мкСм	E, мВ	КМАФАнМ, КОЕ/см^3	S_Σ**, Гц•с	$П_{68}$***	$П_{78}$
2,5 1ч	19,1	5,67	4593	208	0	21562	0,96	0,56
3,2 1ч	19,2	5,89	4565	193	200	20530	0,95	0,78
2,5+1п 1ч*	19,2	5,90	4720	166	152000	56032	1,15	1,20
2,5+2п 1ч	19,1	5,93	4590	203	4100	21445	0,94	0,54
3,2+1п 1ч	18,9	5,94	4695	149	136000	21395	0,84	0,59
3,2+2п 1ч	18,9	5,97	4635	183	100	22811	0,87	0,65
2,5 +1п 3ч	19,6	5,74	4754	160	117300	42785	1,19	1,03
2,5+2п 3ч	19,2	5,92	4720	211	0	20318	1,10	0,51
3,2+1п 3ч	20,4	5,77	4775	107	143300	22511	1,13	0,61
3,2+2п 3ч	20,7	5,89	4713	142	32000	20762	0,98	0,64
2,5 3ч	19,7	5,85	4620	174	0	23693	1,42	0,67
3,2 3ч	19,9	5,83	4530	161	300	20608	0,85	0,63

Примечание: обозначения для проб: 2,5 – жирность пастеризованного молока, 1п – первая испытуемая проба, 1ч – время термостатирования.

**S_Σ – суммарная площадь визуального отпечатка сигналов сенсоров.

***$П_{68}$ – безразмерный кинетический параметр, рассчитанный по выходным данным для 6 и 8 сенсоров.

Установлено, что суммарная площадь визуального отпечатка коррелирует с содержанием КМАФАнМ, при этом достаточно одного часа выдержки проб в термостате. Значения расчетных параметров массива сенсоров для проб молока указывают на различное содержание и природу веществ в газовой фазе, так в пробах с высоким КМАФАнМ на основе молока с 2,5 % жирности содержится больше кетонов и альдегидов. Различия в данных сенсоров для проб с менее 4100 КОЕ/см^3 статистически не значимы. Для проб на основе молока с 3,2% жирности значимые различия наблюдаются только в значениях электропроводности проб.

Заключение. По результатам анализа всех полученных данных определено, что применение в качестве пробы сравнения пастеризованного молока 2,5 % жирности снижает ошибку прогноза КМАФАнМ на 5 % по сравнению с применением регрессионной модели, построенной по данным для стандартной сухой молочной смеси.

Список литературы

1. ГОСТ 32901-2014. Молоко и молочная продукция. Методы микробиологического анализа : утв. и введ. в действие Приказом Росстандарта от 10.12.2014 № 1978-ст.

Биохимия и органическая химия

УДК 547.789+544.02

4-АРИЛ- И 4-ГЕТЕРИЛ-2-АМИНОТИАЗОЛЫ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ АЛЛОСТЕРИЧЕСКИЕ ИНГИБИТОРЫ КИНАЗ

Базов С.В., Бобошко Л.Г.,
Михайлов В.А., канд. хим. наук, ORCID 0000-0002-4184-1805.
ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
г. Донецк, РФ
sergey.vladimir5601@mail.ru

Производные 4-арил-2-аминотиазолов эффективно ингибируют киназы второго рода СК2 посредством связывания как с АТФ-сайтом, так и с соседними карманами фермента. В существующих ингибиторах СК2 используются гидрофобные свойства 4-арил заместителей, сопряженных с тиазольным циклом [1,2]. Неисследованным остается связывание 4-арил производных с высокополярными кислотными *орто*-заместителями (и высокоосновными 4-азолопиридил заместителями), ввиду отсутствия описанных в литературе систем, и даже предшественников для них. Одна из проблем заключается в том, что требуемый для этого и давно известный [3] 2-карбоксифенацил бромид не является бромкетоном, он существует предположительно [4] в форме лактона (рис.1). Известные способы [3,4] получения этого соединения неселективны, выходы низкие, структура не может считаться надежно установленной. Проведенными исследованиями показано, что в специально подобранных условиях можно 2-ацетил бензойную кислоту **1** ввести в реакцию с селективным бромирующим агентом, и с хорошим выходом получить бромметиллактон **2** (рис.1).

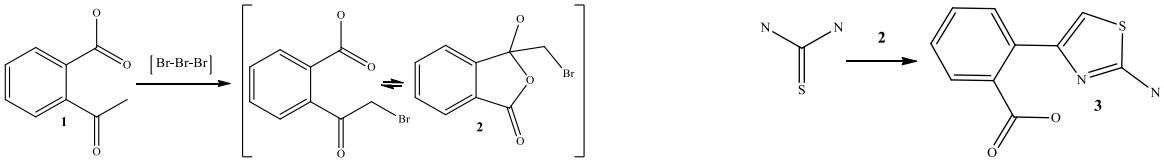


Рис.1. Схема превращений 2-ацетилбензойной кислоты **1** при бромировании и лактона **2** при взаимодействии с тиомочевиной с образованием аминотиазола **3**

Два атома водорода в бромметильной группе лактона **2** магнитно и структурно неэквивалентны, их резонансы выглядят как два дублета (рис.2). Для соединения **2** проведено полное отнесение всех сигналов в спектре ЯМР ^{1}H и ^{13}C, с использованием методов 2D спектроскопии HSQC и HMBC. Против ожидания, лактон **2** реагирует с тиомочевиной по Ганчу, давая 4-(2-карбоксифенил)-2-аминотиазол **3** (рис.1). Замещенные N-арилтиомочевины реагируют аналогично, как и азолилбромкетоны. Из-за

наличия объемного заместителя в орто-положении, бензольное (азольное) кольцо не может быть копланарным с тиазольным циклом (рис.3).

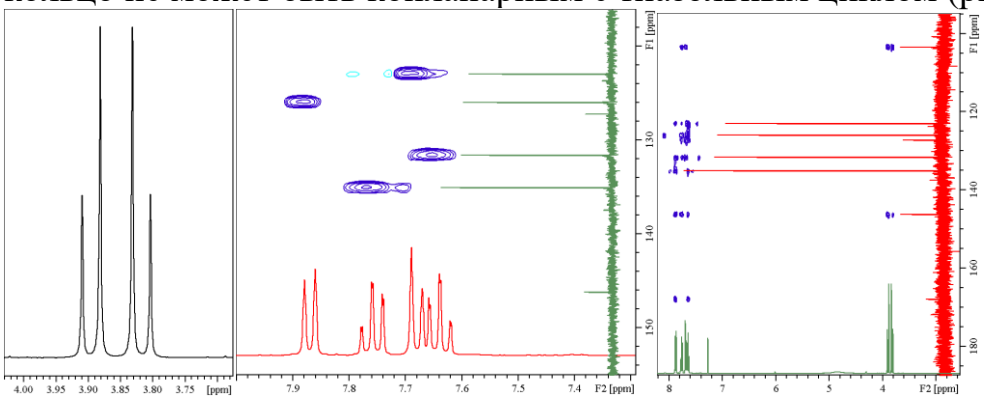


Рис.2. Резонансы метиленовых протонов бромметильной группы лактона **2** (слева); HSQC спектр фениленового фрагмента (в центре); HMBC спектр (справа)

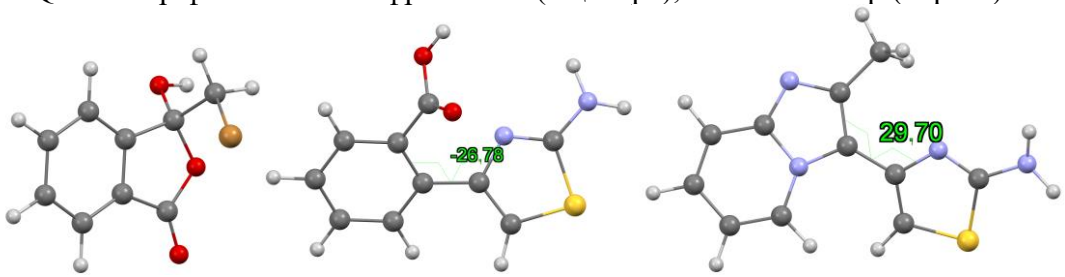


Рис.3. Оптимизированные в GFN2-XTB структуры лактона **2,** 4-(2-карбоксифенил)-2-аминотиазола **3,** 4-(2-метилимидазо[1,2-a]пирид-3-ил)-2-аминотиазола **4**

Вероятно, связывание 4-(2-карбоксифенил)-2-аминотиазолов с казеин-киназами семейства CK2 будет происходить по другому сайту. Это открывает возможности для поиска биологически активных соединений с другой селективностью и активностью: не только противораковой [1], но и анти-нейродегенеративной [2].

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках государственного задания FRES-2026-0009.*

Список литературы

1. Sokhal, A.R. Selective Inhibition of CK2: Emerging Strategies and Future Directions / A.R. Sokhal, S. Krajcovicova, J. Iegre, P. Brear, C.De Fusco, P.A. Glossop, D. Cawkill, M. Hyvönen, D.R. Spring // *J. Med. Chem.* - 2026. V. 69, No.15. - P.17584–17601. - doi.org/10.1021/acs.jmedchem.6c00643.
2. Roggiolani, E. Probing Allosteric Kinase Modulators as Next Game-Changers in Fighting Neurodegeneration. / E. Roggiolani, M. Rosini, A. Minarini, F. Basagni // *J. Med. Chem.* - 2026. - V.69, No. 9. -P. 9815–9852. - doi.org/10.1021/acs.jmedchem.5c03783
3. Gabriel, S. Uber Acetophenon-o-carbonsaure. / S. Gabriel // Berichte.- 1907. - Bd.40. - S.71-83. DOI:10.1002/cber.19070400107.
4. Britton, H. Discovery and Development of an Efficient Process to Atovaquone / H. Britton, D. Catterick, A.N. Dwyer, A.H. Gordon, S.G. Leach, C. McCormick, C.E. Mountain, A.Simpson, D.R. Stevens, M.W. J. Urquhart, C.E. Wade, J. Warren, N.F. Wooster, A. Zilliox. // Organic Process Research and Development. - 2012. - V.16, iss. 10. - P.1607-1616. doi:10.1021/op300165q.

УДК 541.128:546.92

ПРЯМОЕ АРИЛИРОВАНИЕ НЕАКТИВИРОВАННЫХ АРЕНОВ КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ФЕНАНТРОЛИНОВЫМ КОМПЛЕКСОМ ПЛАТИНЫ (II). РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ И ХЕМОСЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИЙ

Безбожная Т.В., канд. хим. наук, ORCID 0000-0002-7905-6546
ФГБНУ "Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко", г. Донецк, РФ
b.t.v.57@rambler.ru

Исследование активации ароматических С-Н связей комплексами платиновых металлов и сегодня остается привлекательной задачей, что и несколько десятилетий назад. Высокий интерес к этим процессам связан с открывающейся возможностью разработки новых, более простых стратегий синтеза функциональных производных аренов, среди которых природные и биологически активные соединения, вещества, востребованные на рынке высокотехнологической продукции. В частности, биарилы являются структурной единицей органических соединений, используемых в жидкокристаллических материалах, проводящих полимерах, в фармацевтике. Поэтому развитие простых и доступных методов их синтеза является актуальной задачей.

Нами изучены реакциии С-С сочетания бензола и алкиларенов с *n*-иоднитробензолом, катализируемые комплексами платины (II). Показано, что роль металлокомплекса в таких процессах может быть двоякой (рис.1): непосредственная активация связей С-Н арена атомом металла с последующим взаимодействием металлоорганического интермедиата с функционализирующим агентом с образованием продукта кросс-сочетания (маршрут a на рис.1), либо первоначальная активация С-Х связи арилгалогенида с последующим образование продукта гомосочетания (маршрут b на рис.1).

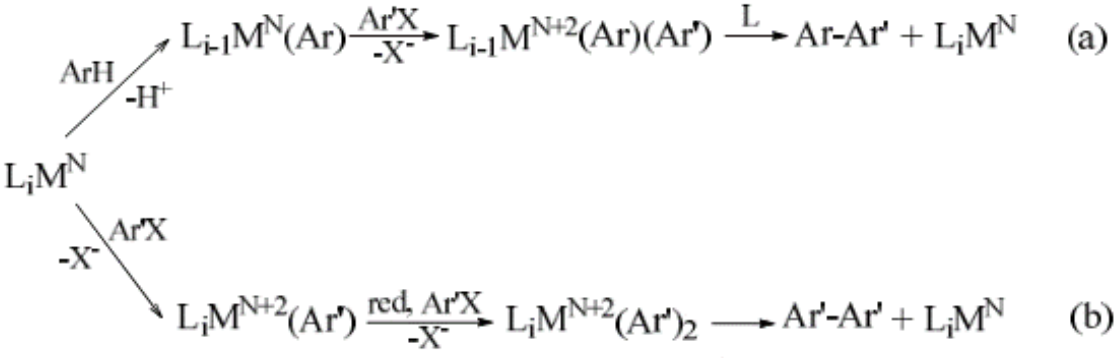


Рис.1 Типичные механизмы прямого арилирования аренов арилгалогенидами и гомосочетания арилгалогенидов при катализе металлокомплексами

Направление реакции зависит от дизайна координационной сферы металлокомплекса. Комплексы $Pt(phen)Cl_2$, $Pt(bipy)Cl_2$ являются хемоселективными катализаторами реакции кросс-сочетания, K_2PtCl_4, $Pt(Py)_2Cl_2$ – хемоселективные катализаторы реакции гомосочетания.

При использовании таких аренов как бензол, *n*-ксилол или мезитилен в реакции с *n*-иоднитробензолом, катализируемой комплексом $Pt(phen)Cl_2$, достигалась 100 % региоселективность, т.к. для этих субстратов в результате активации ароматических С-Н связей возможно образование только одного вида частиц $ArPt^{II}$ и, соответственно, одного продукта кросс-сочетания.

В реакциии С-С сочетания *n*-иоднитробензола с толуолом возможно образование трех изомерных продуктов, что обусловлено тонкими различиями между реакционной способностью нескольких ароматических С- Н связей.

Методом ^1H ЯМР-спектроскопии в реакционной системе в присутствии $Pt(phen)Cl_2$ были обнаружены *орто*-, *мета*-, *пара*-изомерные продукты кросс-сочетания толуола с *n*-иоднитробензолом. Соотношение изомерных метил-4'-нитробифенилов составило *орто : мета : пара* = 4 : 1 : 1.5, т.е. основным продуктом реакций сочетания является *орто*-изомер, *пара*-изомер образуется с небольшим преимуществом относительно *мета*-изомера. С одной стороны, такие результаты согласуются с *орто-пара*-активирующим действием CH_3-группы в реакциях электрофильного замещения. Но с другой стороны, максимальное образование *орто*-изомера оказалось несколько неожиданным из-за стерических эффектов, связанных с влиянием CH_3-группы и использованием объемного электрофила – комплекса платины. Даже после статистической поправки, учитывающей два *орто*-положения по сравнению с одним *пара*-положением, величина (*орто*/2):*пара* > *2.*

Известно, что гетероатомсодержащие функциональные группы аренов могут играть роль направляющих групп в реакциях сочетания аренов, катализируемых комплексами металлов. A.P.J. Chan и соавт. впервые предложили и экспериментально подтвердили концептуально новую альтернативу существующим подходам к активации ароматических С–Н связей, рассматривая алкильные заместители в качестве направляющих групп, что обеспечивало высокую региоселективность активации *орто*-С–Н связей в алкиларенах. Предполагалось, что реакция протекает через η^4-арен координированный к комплексу металла интермедиат.

Соотношение изомеров во времени не изменялось.

Продукт функционализации по CH_3-группе, продукт гомосочетания 4,4'-динитробифенил в условиях эксперимента не обнаружены.

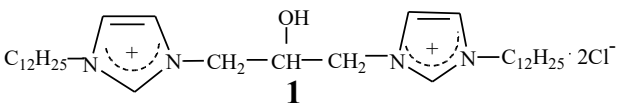
УДК 547.288.4:541.124/541.123

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ ФОС В ОРГАНИЗОВАННЫХ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СРЕДАХ

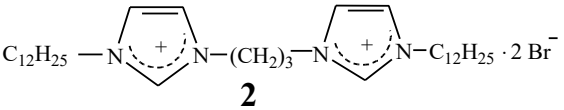
Белоусова И.А., канд. хим. наук, ст. науч. сотр.,
ORCID 0000-0003-1534-5506,
Котенко А.А., ORCID 0009-0004-7393-6237
ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, РФ
alla.a.kotenko@ yandex. ru

Развитие инновационных составов для обезвреживания токсичных веществ, равно как и развитие систем индивидуальной защиты, остается приоритетной задачей. Это продиктовано необходимостью оперативного реагирования на возрастающие угрозы техногенного характера и возможные акты химического терроризма. Одним из перспективных решений в этой области являются организованные микрогетерогенные системы (ОМС), ключевым компонентом которых выступают дикатионные ПАВ (GS, Gemini Surfactants), свойства которых можно целенаправленно регулировать за счет варьирования структуры: природы и длины алкильных цепей, спейсера и головной группы. Преимущество GS перед традиционными мономерными ПАВ – высокая эффективность при существенно более низких концентрациях, а также ряд уникальных физико-химических характеристик.

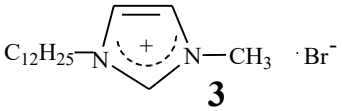
В настоящей работе проанализировано влияние организованных микрогетерогенных систем на основе дикатионных GS **1**, **2** и монокатионного ПАВ **3** на кинетические закономерности щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната (НФДЭФС) — модельного субстрата, представляющего класс фосфорорганических соединений (ФОС). Исследование проведено в температурном диапазоне 288–318 K, что позволяет установить корреляции «структура ПАВ — мицеллярные эффекты — кинетические характеристики» для последующего целенаправленного конструирования высокоэффективных ОМС.



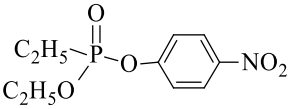
1



2



3



(НФДЭФС)

Влияние концентраций дикатионных **1**, **2** и монокатионного **3** ПАВ на скорость щелочного гидролиза НФДЭФС при 288, 298, 308, 318K представлено на рисунке.

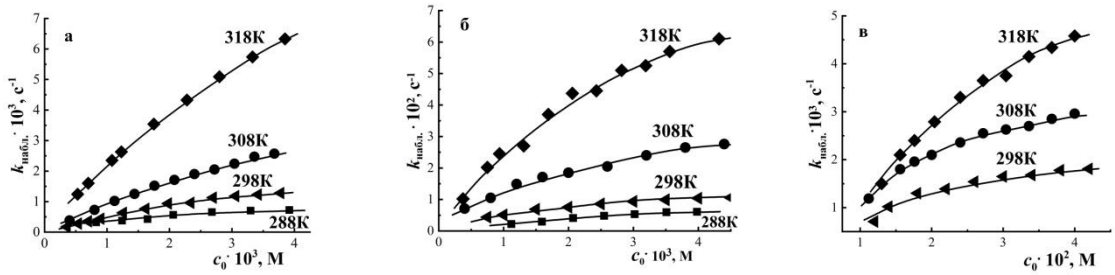
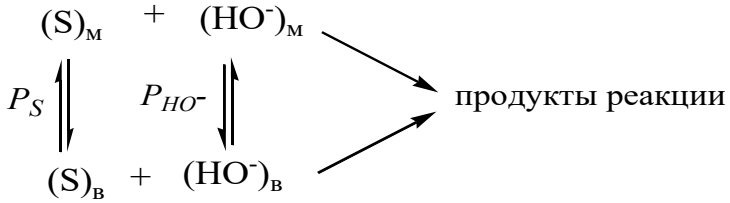


Рисунок. Зависимость наблюдаемых констант скорости $k_{набл.}$, с$^{-1}$ для щелочного гидролиза НФДЭФС от концентрации ПАВ **1**–**3** (c_0, М) **1** – а, **2** - б, **3** – в

В присутствии мицелляризованного ПАВ взаимодействие субстрата НФДЭФС протекает по двум параллельным маршрутам – в мицеллярной (м) и водной (в) фазах с константами скоростей реакции второго порядка, характеризующими нуклеофильную реакционную способность HO^-иона в мицеллах ($k^{м}_{2,HO^-}$, М$^{-1}\cdot$с$^{-1}$) и в воде ($k^{в}_{2,HO^-}$, М$^{-1}\cdot$с$^{-1}$):



Анализ полученных результатов проведен в рамках псевдофазной распределительной модели. Скорость реакций, усредненная по всему объему системы, подчиняется уравнению:

$$k_{набл.} = \frac{(k^{м}_{2,HO^-}/V_м)K_S \cdot K_{HO^-} \cdot c + k^{в}_{2,HO^-}}{(1+K_S c)(1+K_{HO^-}c)} \cdot [HO^-]_0 = \frac{k_м \cdot K_S \cdot K_{HO^-} \cdot c + k^{в}_{2,HO^-}}{(1+K_S c)(1+K_{HO^-}c)} \cdot [HO^-]_0,$$

где K_S, М$^{-1}$ – константа связывания субстрата;

$k_м$, с$^{-1}$ – приведенная константа скорости первого порядка в мицеллах;

$k^{в}_{2,HO^-}$ и $k^{м}_{2,HO^-}$, М$^{-1}\cdot$с$^{-1}$ – константы скорости второго порядка, характеризующие нуклеофильность HO^--иона в воде и мицеллярной псевдофазе.

Оптимизируемые величины $k^{м}_{2,HO^-}$, K_S представлены в таблице.

Таблица

Физико-химические характеристики щелочного гидролиза НФДЭФС в ОМС на основе ПАВ **1–3**; вода

ПАВ	T, K	K_S, M^{-1}	$k^{м}_{2,HO^-}$, $M^{-1}c^{-1}$	$k^{м}_{2,HO^-}/k^{в}_{2,HO^-}$	$(k^{м}_{набл.})_{макс}$, c^{-1}
1	288	90	0,45	4,10	$6{,}2\cdot10^{-3}$
	298	170	0,64	4,27	$1{,}5\cdot10^{-2}$
	308	90	1,98	7,62	$2{,}6\cdot10^{-2}$
	318	100	3,9	9,25	$6{,}7\cdot10^{-2}$
2	288	220	0,028	0,26	$5{,}2\cdot10^{-3}$
	298	310	0,033	0,22	$1{,}1\ 10^{-3}$
	308	230	0,10	0,39	$3.0\ 10^{-3}$
	318	230	0,26	0,72	$6{,}3\cdot10^{-3}$
3	298	65	0,064	0,43	$1{,}9\ 10^{-3}$
	308	21	0,15	0,58	$3{,}2\ 10^{-3}$
	318	14	0,46	1,28	$4{,}6\cdot10^{-3}$

Такой характер изменения нуклеофильной реакционной способности типичен для процессов щелочного гидролиза. Разнонаправленное влияние микроокружения ($k^{м}_{2,HO^-} < k^{в}_{2,HO^-}$) и эффективности солюбилизации, тем не менее, способствует проявлению мицеллярного катализа. Неординарный характер изменения $k^{м}_{2,HO^-}$ в ОМС на основе GS **1**, по-видимому, обусловлен гидрофилизацией ПАВ вследствие введения гидроксильной группы в мостиковое звено. В то же время отсутствие дополнительных взаимодействий (например, водородных связей) в ОМС на основе детергентов GS **2** и ПАВ **3** снижает каталитический эффект. Таким образом при T=const установлено, что $k^{м}_{2,HO^-} > k^{в}_{2,HO^-}$ (GS **1**) и $k^{м}_{2,HO^-} < k^{в}_{2,HO^-}$ (GS **2** и ПАВ **3**). Максимальный каталитический эффект, достигаемый в ОМС на основе GS **1**, определяется как эффектом концентрирования реагентов, так и спецификой микроокружения.

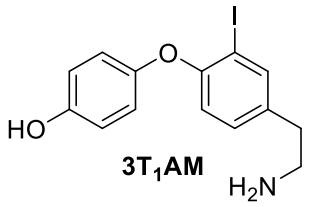
Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках НИР «Супрамолекулярные ансамбли для катализа и молекулярного распознавания» FRES-2026-0009.*

УДК 547.63

РАЗРАБОТКА ПОДХОДА К СИНТЕЗУ 3-ИОДТИРОНАМИНА

Бондаренко В.В., ORCID 0009-0007-5694-1837,
Бахтин С.Г., канд. хим. наук, доц., ORCID 0000-0003-3401-8770
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
bondarenkovlad221@gmail.com

Введение. 3-Иодтиронамин (3-T1AM) относится к биологически активным метаболитам тиреоидных гормонов. Интерес к этому соединению обусловлен его участием в регуляции энергетического обмена и физиологическими эффектами, отличающимися от действия классических тиреоидных гормонов. Исследование 3-T1AM и его аналогов требует разработки доступных подходов к получению соответствующих соединений.



3T$_1$AM

Цель работы – разработка подхода к лабораторному синтезу 3-иодтиронамина из доступных исходных веществ.

Нами предложена 12-стадийная схема получения целевого соединения. В качестве исходного вещества выбран *п*-толуидин. В настоящей работе экспериментально реализованы 6 последовательных стадии предложенной схемы. Строение промежуточных продуктов описывали по физико-химическим характеристикам и спектральным данным. ИК-спектры регистрировали на приборе FTIR-990 в таблетках KBr, спектры ЯМР — на приборе Bruker (400 МГц) в растворе $CDCl_3$.

Спектральные характеристики полностью подтверждают строение промежуточных продуктов.

Информация о финансовой поддержке: *Исследование выполнено в рамках молодежной лаборатории «Катализ и ингибирование трансформаций органических субстратов (нуклеофильного замещения, окисления-восстановления, поликонденсации) в направленном синтезе целевых структур и создании полифункциональных композиций с заданными свойствами» (№ госрегистрации НИОКТР 1023110700063-2-1.4.1).*

УДК 615.462:577.152.1

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛАЗЫ, АДСОРБИРОВАННОЙ НА МЕЗОПОРИСТОМ КРЕМНЕЗЁМЕ, В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА ПЕРОКСИДНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОБРАБОТКИ КОНТАКТНЫХ ЛИНЗ

Вотинцева С.А.[1,2]**,** ORCID 0009-0008-3401-938X,
Козвонин В.А.[1,2]**,** канд. мед. наук, доц., ORCID 0000-0002-2447-6949,
Товстик Е.В.[2]**,** канд. биол. наук, доц., ORCID 0000-0003-1861-6076
[1]ФГБОУ ВО «Кировский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации, г. Киров, РФ
[2]ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет», г. Киров, РФ
soffea.inc@gmail.com

Введение. Пероксидные системы на основе 3 %-го раствора пероксида водорода (ПВ) не содержат консервантов и превосходят многофункциональные растворы для контактных линз (КЛ) по антимикробной эффективности, в том числе в отношении грибов и цист акантамёбы [1]. Обязательное условие их применения – нейтрализация ПВ перед надеванием линз до остаточной концентрации не более 100 ppm, так как более высокие уровни вызывают дискомфорт и гиперемию конъюнктивы [2]. В одноступенчатых системах нейтрализацию обеспечивает платиновый диск: концентрация ПВ начинает снижаться сразу и опускается ниже 1 % уже через 30 мин, до завершения дезинфекции в отношении части тест-штаммов [3].

Цель работы – исследование каталазы, адсорбированной на мезопористом кремнезёме, как каталитического элемента одноступенчатой пероксидной системы для КЛ.

Основная часть. Критерии выбора метода нейтрализации: остаточная концентрация ПВ не более 100 ppm; задержка начала нейтрализации 1–30 мин; отсутствие перехода катализатора (ионов металлов, свободного белка) в раствор; совместимость со всеми типами КЛ. Из пяти рассмотренных вариантов (платина и палладий на носителе, растворимая каталаза, каталаза в полимерном гидрогеле, каталаза, адсорбированная на мезопористом кремнезёме, – КАТ@МК) всем критериям отвечает только КАТ@МК. Поры носителя, соизмеримые с молекулой каталазы (около 10 нм), обеспечивают высокую загрузку фермента и повышают его стабильность: для гемсодержащих белков наибольшее сохранение активности показано для SBA-15 с порами около 10 нм [4]. Адсорбция не требует сшивающих агентов, недопустимых в офтальмологическом изделии.

Разработана технология изготовления каталитического элемента. Каталазу адсорбируют на мезопористом кремнезёме (диаметр пор не менее 9 нм, удельная поверхность не менее 500 $м^2/г$) из фосфатного буферного раствора при pH 5,5–6,0, близком к изоэлектрической точке фермента, и 4–

8 °C. Частицы КАТ@МК распределяют в криогеле поливинилового спирта, который формируется при замораживании–оттаивании без сшивающих агентов и пригоден для биомедицинского применения [5]. Элемент покрывают плёнкой гидроксипропилметилцеллюлозы; её растворение задаёт задержку начала нейтрализации.

Требования к активности элемента определены расчётно: при кинетике первого порядка время снижения концентрации ПВ от исходной (около 36 000 ppm) до 100 ppm составляет примерно 8,5 периода полунейтрализации. При задержке 12 мин полная нейтрализация за 4 ч достигается, если время полунейтрализации не превышает 24 мин; при 20 мин остаточная концентрация ПВ через 4 ч составит около 15 ppm.

Заключение. Каталаза, адсорбированная на мезопористом кремнезёме, – перспективный катализатор пероксидной системы для КЛ: элемент на её основе не содержит драгоценных металлов, не отдаёт фермент в раствор и позволяет регулировать задержку нейтрализации. Для нейтрализации ПВ за 4 ч время полунейтрализации элемента не должно превышать 20–24 мин.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям в рамках программы «Студенческий стартап» мероприятия «Платформа университетского технологического предпринимательства» федерального проекта «Технологии» (договор № 627ГССС27/108627 от 10.10.2025).*

Список литературы

1. Antimicrobial efficacy of multipurpose and oxidative contact lens disinfecting solutions: a systematic review / V. Ponce-García, M. C. García-Romera, M. C. Silva-Viguera, M. J. Bautista-Llamas // Contact Lens and Anterior Eye. – 2026. – Vol. 49, № 2. – Art. 102605. – DOI 10.1016/j.clae.2026.102605.
2. Paugh, J. R. Ocular response to hydrogen peroxide / J. R. Paugh, N. A. Brennan, N. Efron // American Journal of Optometry and Physiological Optics. – 1988. – Vol. 65, № 2. – P. 91–98. – DOI 10.1097/00006324-198802000-00005.
3. Comparison of neutralization and disinfection kinetics in povidone iodine- and hydrogen peroxide-based soft contact lens care solutions / C. Bahr, M. Kitamura, H. Nakagawa [et al.] // Optometry and Vision Science. – 2026. – Vol. 103, № 7. – Art. e70085. – DOI 10.1002/ovs2.70085.
4. Effects of pore size and crosslinking methods on the immobilization of myoglobin in SBA-15 / H. Miao, M. Li, X. Sun [et al.] // Frontiers in Bioengineering and Biotechnology. – 2022. – Vol. 9. – Art. 827552. – DOI 10.3389/fbioe.2021.827552.
5. Cryostructuring of polymeric systems: 64. Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)-based cryogels loaded with antimicrobial drugs and assessment of the potential of such gel materials to perform as gel implants for the treatment of infected wounds / O. Yu. Kolosova, A. I. Shaikhaliev, M. S. Krasnov [et al.] // Gels. – 2023. – Vol. 9, № 2. – Art. 113. – DOI 10.3390/gels9020113.

УДК 547.827+547.822.1

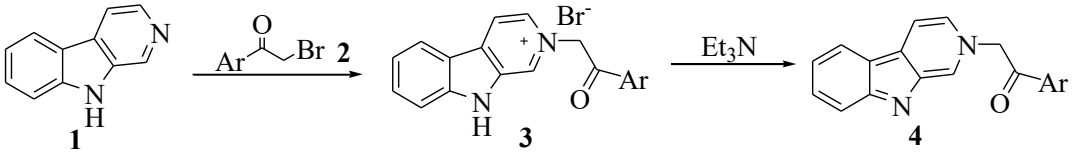
ОСОБЕННОСТИ ФЕНАЦИЛИРОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗО[4,5-*c*]ПИРИДИНА И *β*-КАРБОЛИНА

Запорожец О.О., ORCID 0000-0001-9867-5089,
Абрамянц М.Г., канд. хим. наук, ORCID 0000-0002-2115-0898,
Пехтерева Т.М., канд. хим. наук, ORCID 0000-0002-0792-7859,
Ломов Д.А., канд. хим. наук, ст. науч. сотр., ORCID 0000-0001-9955-6225
ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии имени Л.М. Литвиненко»,
г. Донецк, РФ
zaporojets.olga2011@yandex.ru

Имидазо[4,5-*c*]пиридин и *β*-карболин являются одними из привилегированных матриц для создания на их основе биологически активных соединеиий широкого спектра действия. Среди производных данных гетероциклов обнаружены вещества с доказанной противоопухолевой, антисекреторной, противовоспалительной, противомалярийной, антимикробной, противовирусной активностью, что, в свою очередь, стимулирует дальнейший поиск новых биологически активных веществ и является актуальной задачей [1, 2].

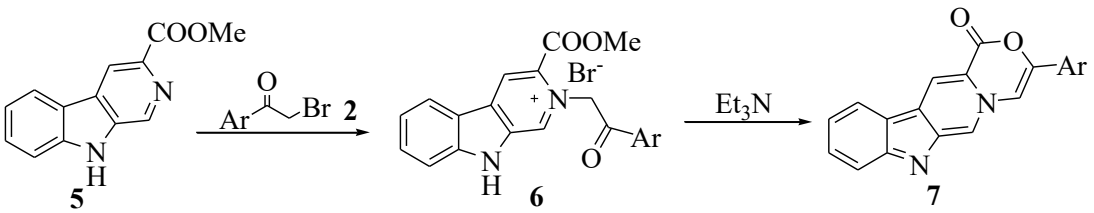
Целью работы является изучение направления кватернизации *β*-карболина, 4-фенилимидазо[4,5-*c*]пиридина и их метоксикарбонильных производных, а также изучение некоторых химических свойств полученных четвертичных солей.

В ходе исследований обнаружено, что взаимодействие *β*-карболина **1** с замещенными фенацилбромидами **2** приводит к образованию четвертичных солей **3**, которые в присутствии триэтиламина превращаются в соответствующие ангидрооснования **4**.



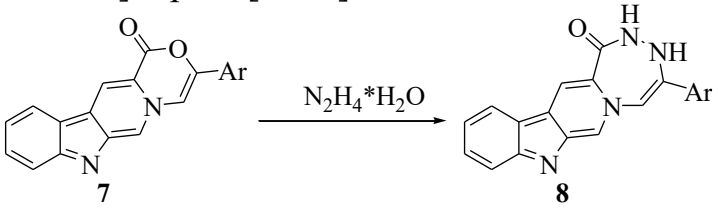
Ar = Ph, 4-BrPh, 4-ClPh, 4-OMePh, 3-OMePh, 3-Br-4-OMePh, 3,4-diOMePh

Аналогично, кватернизация метилового эфира *β*-карболин-3-карбоновой кислоты **5** фенацилбромидами **2** ведет к образованию соответствующих солей **6**, которые в присутствии основания циклизуются в производные новой гетероциклической системы – 3-арил-1*H*-[1,4]оксазино[4′,3′:1,6]пиридо[3,4-*b*]индол-1-она **7**.



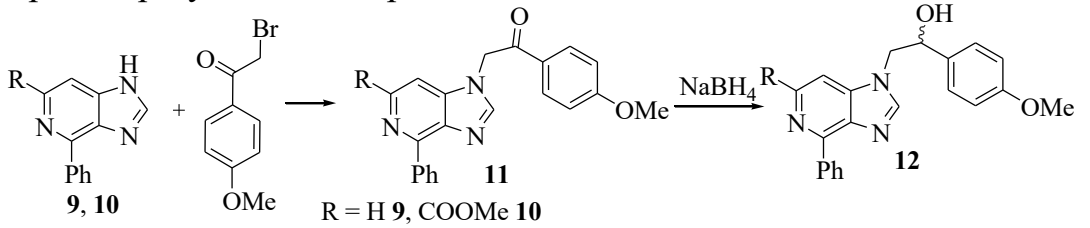
Ar = Ph, 4-BrPh, 4-ClPh, 4-OMePh, 3-OMePh, 3-Br-4-OMePh, 3,4-diOMePh

При нагревании соединений **7** в избытке гидразингидрата наблюдается рециклизация азлактонного фрагмента молекулы и образование ранее неописанных производных 4-арил-2,3-дигидро-1*H*-[1,2,5]триазепино[5′,4′:1,6]пиридо[3,4-*b*]индол-1-она **8**.



Ar = Ph, 4-BrPh, 4-ClPh, 4-OMePh, 3-OMePh,
3-Br-4-OMePh, 3,4-diOMePh

В то же время, попытка кватернизации 4-фенилимидазо[4,5-*c*]пиридина **9** и его 6-метоксикарбонильного производного **10** 4-метоксифенацилбромидом приводит исключительно к продуктам алкилирования по N^1 атому азота имидазольного фрагмента **11**, при восстановлении которых образуются оксипроизводные **12**.



R = H **9**, COOMe **10**

Таким образом, взаимодействие *β*-карболина и его 3-метоксикарбонильного производного с фенацилбромидами протекает с образованием четвертичных солей, а в случае производных имидазо[4,5-*c*]пиридина образуются продукты алкилирования.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках государственного задания «Конденсированные азагетероциклы - перспективные биологически активные соединения: синтез, структурная модификация и свойства» (FRES-2026-0014)*

Список литературы

1. Krause, M. Pharmacological Potential and Synthetic Approaches of Imidazo[4,5-*b*]pyridine and Imidazo[4,5-*c*]pyridine Derivatives / M. Krause, H. Foks, K. Gobis // Molecules. – 2017. – vol. 22, – P. 399–424. – DOI 10.3390/molecules22030399.
2. Yu, F. Recent research progress of β-carbolines as privileged scaffold in the discovery of anticancer agent (2019–2024) / F. Yu, S. Li, B. Li, P. Zhan, X. Wang, J. Yang // Bioorg. Med. Chem. – 2025. – vol. 129, P. 118325. – DOI 10.1016/j.bmc.2025.118325.

УДК 547.41+544.18

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В АДДУКТЕ ТРИМЕТИЛАМИН-N-ОКСИДА И ХЛОРИДА ИОДА

Заречная О.М., канд. хим. наук, ORCID 0000-0002-6069-3967;
Орехова Т.В., ***Михайлов В.А.***, канд. хим. наук,
ORCID 0000-0002-4184-1805
ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
г. Донецк, РФ
vaalmikhailov@yandex.ru

Простая молекула триметиламин-N-оксида (TMAO) играет важную роль в обмене больших молекул биополимеров в организмах наземных [1] и глубоководных живых существ. Строение и свойства TMAO подробно и тщательно изучены, небольшие лакуны связаны со способностью к нековалентным взаимодействиям. В ранее полученном аддукте TMAO с хлоридом иода TMAO...ICl [2] были выявлены только признаки галогеновой связи (самый короткий из известных контакт кислород – иод, рис.1). Правдоподобным представляется предположение, что основной причиной (движущей силой) такого связывания является электростатическое взаимодействие области отрицательного потенциала атома кислорода и области положительного потенциала атома иода (сигма-полость). Это предположение тщательно обосновано и подкреплено детальным расчетом молекулярного электростатического потенциала, распределением электронной плотности, выявленными путями связывания и критическими точками связывания для контакта кислород – иод (рис.1).

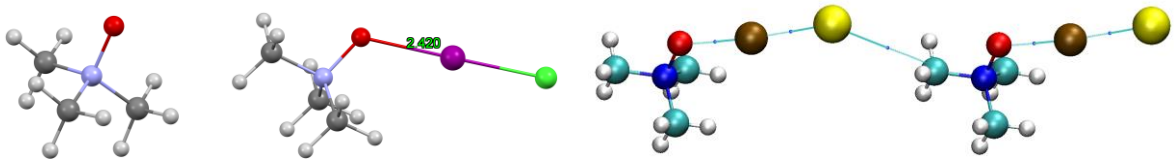


Рис.1. Триметиламин-N-оксид (слева), его комплекс с хлоридом иода (в центре), димер в аддукте (справа). Зеленым выделены пути связывания, синим - критические точки связывания с сигнатурой (3,-1)

Внимательное рассмотрение кристаллической и молекулярной структуры аддукта выявляет еще один структурный мотив – бесконечные зигзагообразные цепи с повторяющимся фрагментом «TMAO...ICl». Наименьшим структурным элементом для этой цепи может служить димер $(TMAO...ICl)_2$. В кристалле каждая такая цепь сопровождается как минимум двумя такими же цепями, параллельными и смещенными относительно условной основной цепи на длину молекулы мономера TMAO...ICl. Ра-

зумным компромиссом в выборе наименьшего структурного элемента для этой бесконечной последовательности представляется тетрамер $(TMAO...ICl)_4$ (рис.2).

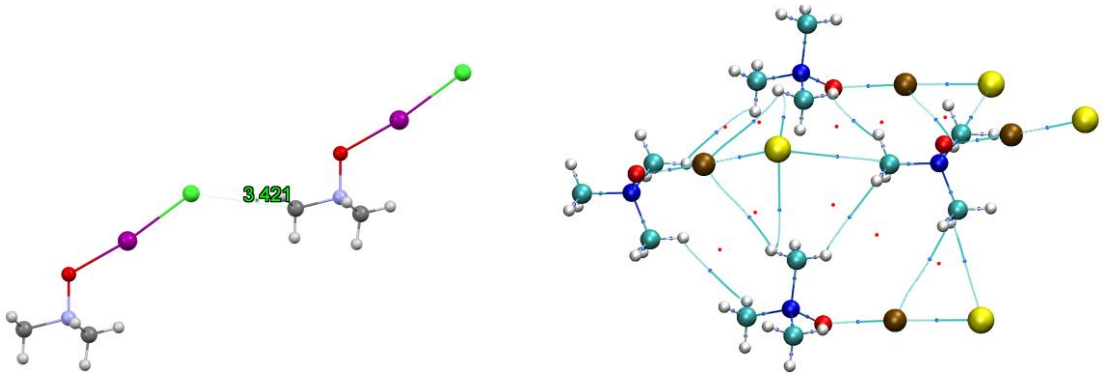


Рис.2. Структурный мотив в димере $(TMAO...ICl)_2$ (слева) и связывающие взаимодействия в тетрамере $(TMAO...ICl)_4$ (справа). Зеленым выделены пути связывания, синим - критические точки связывания с сигнатурой (3,-1), красным - критические точки цикла с сигнатурой (3,+1)

Проведенный точечный расчет волновых функций тетрамер $(TMAO...ICl)_4$ на геометрии реального кристалла выявил множество связывающих взаимодействий, отличных от первоначально найденных ковалентных связей и нековалентных взаимодействий «кислород – иод». Среди них 1 (одна) tetrel bond I-Cl...C, по 4 (четыре) водородные связи C-H... Cl, водородные связи C-H...I, водород-водородные связи вида C-H...H-C, для которых найдены пути связывания и критические точки связывания с сигнатурой (3,-1). В этом объемном кластере найдены 10 критических точек цикла с сигнатурой (3,+1).

Выявленные нековалентные взаимодействия TMAO расширяют существующие представления о координационных способностях этой малой молекулы и ее возможных ролях в живых организмах.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках государственного задания FRES-2026-0009.*

Список литературы

1. Messiha, D. Influence of Chronic Dietary Nitrate on Downstream Atherogenic Metabolites and the Enteral Microbiome—A Double-Blind Randomized Controlled Trial / D.Messiha, M.Rinke, A.S.M. Amos, A. Tratnik, U.B. Hendgen-Cotta, J. Lortz, K. Hogrebe, J. Kehrmann, J. Buer, T. Rassaf, C. Rammos // Dietetics. - 2025. - V. 4. - art. No.1. // doi:10.3390/dietetics4010001.
2. Zarechnaya, O.M. Polycentric binding in complexes of trimethylamine-N-oxide with dihalogens. / O.M. Zarechnaya, A.A. Anisimov, E.Yu. Belov, N.I. Burakov, A.L. Kanibolotsky, V.A. Mikhailov // RSC Advances. - 2021. - V. 11, P. 6131 – 6145. - doi.org/10.1039/D0RA08165E.

УДК 577.152.1 + 577.15(07) + 547.551/.554

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЯ МИХАЭЛИСА-МЕНТЕН РЕАКЦИИ ЛАККАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ *ОРТО*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА

Кравченко Е.М., ORCID 0009-0008-9153-9701,
Дорошкевич В.С., ORCID0000-0001-6566-8747
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
elena_kravchenko1994@mail.ru

Введение. *Орто*-фенилендиамин окисляется в различных ферментативных и неферментативных системах. Эта реакция применяется для определения активности оксидаз и пероксидаз, содержания H_2O_2, используется в иммуноферментном анализе [1]. Продукт большинства этих реакций, 2,3-диаминофеназин, обладает флуоресцентными свойствами [2], может формировать сложные наноструктуры [3], его производные проявляют цитостатическую активность [4].

Ферментативные методы в силу мягкости условий протекания и высокой селективности представляют интерес для органического синтеза. Механизм окислительных превращений *орто*-фенилендиамина в присутствии лакказ изучен не полностью и получение новых данных в этом направлении может быть полезно для грамотного применения подобных реакций на практике.

Цель. Исследовать кинетику лакказного окисления *орто*-фенилендиамина в рамках уравнения Михаэлиса-Ментен.

Основная часть. Кинетику ферментативного окисления *орто*-фенилендиамина в присутствии лакказы *Trametes versicolor* исследовали спектрофотометрически, наблюдая за накоплением продукта. Как и в большинстве известных систем, основным продуктом лакказного окисления *орто*-фенилендиамина является 2,3-диаминофеназин. Дополнительно природа продукта была подтверждена методом ЯМР-спектроскопии.

Кинетика превращения *орто*-фенилендиамина в присутствии лакказы на диапазоне концентраций 10 мкМ – 10 мМ не описывается в рамках модели Михаэлиса-Ментен. При преобразовании экспериментальных данных в координатах уравнений Лайнуивера-Берка, Иди-Хофсти и Хейнса зависимости имеют вид ломаных, содержащих 2 и 3 отрезка, для каждого из которых можно вычислить значения параметров уравнения Михаэлиса-Ментен. Усредняя результаты, полученные из графиков трех уравнений, получили значения константных параметров с удовлетворительной точностью (таблица). Значения каталитических констант, определенные при двух разных концентрациях фермента для высоких и низких концентраций субстрата, совпадают в пределах погрешности.

Таблица

Параметры уравнения Михаэлиса-Ментен реакции лакказного окисления *орто*-фенилендиамина

		K_m, М	V_{max}, М/с	k_{cat}, $с^{-1}$
20 мг/л	1-3 мМ	$(1,7 \pm 0,8)\cdot10^{-3}$	$(2,4 \pm 0,5)\cdot10^{-6}$	$8,0 \pm 1,6$
	40-200 мкМ	$(0,7 \pm 0,2)\cdot10^{-3}$	$(0,9 \pm 0,2)\cdot10^{-6}$	$3,0 \pm 0,6$
	8-15 мкМ	$(19,8 \pm 0,3)\cdot10^{-6}$	$(56,6 \pm 0,6)\cdot10^{-9}$	$0,19 \pm 0,02$
2 мг/л	0,4-10 мМ	$(10,6 \pm 0,4)\cdot10^{-4}$	$(19,0 \pm 0,3)\cdot10^{-8}$	$6,4 \pm 0,1$
	13-250 мкМ	$(2,9 \pm 0,5)\cdot10^{-4}$	$(8,4 \pm 1,0)\cdot10^{-8}$	$2,8 \pm 0,3$

Условия: Цитратный буфер pH 4.6, T = 308 K.

Наличие нескольких концентрационных диапазонов, для которых характерны различные величины констант, может указывать на зависимость механизма процесса от концентрации субстрата. Подобное явление известно для односубстратных ферментов, имеющих более одного активного центра, с разным сродством к субстрату [5].

Заключение. По данным спектрофотометрии и ЯМР-спектроскопии, основным продуктом окисления *орто*-фенилендиамина молекулярным кислородом в присутствии лакказы *Trametes versicolor* является 2,3-диаминофеназин. Кинетика этого процесса описывается уравнением Михаэлиса-Ментен на отдельных участках исследованного концентрационного диапазона, для которых характерны различные значения константных параметров.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена в рамках темы государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (номер госрегистрации 1025031300063-2-1.4.3).*

Список литературы

1. Feng, Y. Fluorescent Immunoassay with a Copper Polymer as the Signal Label for Catalytic Oxidation of *O*-Phenylenediamine / Y. Feng, G. Liu, C. Zhang [et al] // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27, Is. 12. P.: 3675. DOI:10.3390/molecules27123675.
2. Ye, Q. Fluorescent and Colorimetric Sensors Based on the Oxidation of *o*-Phenylenediamine / Q. Ye, S. Ren, H. Huang [et al] // *ACS Omega*. – 2020. – Vol. 5, Is. 33. P.:20698-20706. DOI:10.1021/acsomega.0c031113.
3. He, D. Formation of 2,3-diaminophenazines and their self-assembly into nanobelts in aqueous medium / D. He, Y. Wu, Bo-Qing Xu // European Polymer Journal. – 2007. – V. 43. P. 3703 – 3709.
4. Mahran, M. Asma et al. Synthesis and Anticancer Screening of Novel Polynuclear Heterocyclic Compounds Derived from 2,3-Diaminophenazine // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2015. – Vol. 90. – P. 568-576.
5. Murugan, R. Theory on the rate equations of Michaelis-Menten type enzyme kinetics with competitive inhibition / R. Murugan // PLoS One – 2024. – Vol. 19, Is. 7. P. e0302679. DOI: 10.1371/journal.pone.0302679.

УДК 544.478

ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ В РЕАКЦИЯХ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Лебедева Д.А.[1], ***Сидорова О.И.***[1],
Баймуратова Р.К.[2], канд. хим. наук, ORCID 0000-0002-8389-6871,
Джардималиева Г.И.[2], д-р хим. наук, проф., ORCID 0000-0002-4727-8910,
Клюев М.В.[1], д-р хим. наук, проф., ORCID 0000-0003-4695-6158
[1]ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет», г. Иваново, РФ
[2]ФГБУН «Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук», г. Черноголовка, Московская обл., РФ
dashale05@gmail.com, lesenok01.2004@gmail.com, Roz_Baz@mail.ru, magdalinovana@ivanovo.ac.ru, dzhardim@icp.ac.ru, klyuev@inbox.ru

Введение. Каталитическая гидрогенизация – один из основных процессов тонкого и общего органического синтеза, осуществляемый в мягких условиях (0.1 МПа H_2, до 50 °С). Поскольку диссоциация молекулы водорода на поверхности палладия требует существенно меньшей энергии активации, а образующийся хемосорбированный водород обладает повышенной мобильностью, палладийсодержащие катализаторы широко применяются для гидрирования ненасыщенных связей, нитро-, азо- и галогензамещенных соединений. Наиболее распространен среди них 5% Pd/C, который обеспечивает высокую активность и глубокую степень гидрирования, однако характеризуется ограниченной селективностью и чувствительностью к отравлению примесями. Активно ведутся поиски альтернативных носителей. Значительный прогресс достигнут при использовании металл-органических каркасных структур (MOF – Metal-organic frameworks) в качестве носителей. MOF семейства UiO-66 привлекательны благодаря высокой пористости, термической и химической стабильности и возможности функционализации [1, 2].

Цель работы – исследование каталитической активности палладийсодержащих катализаторов на основе металл-органического каркаса UiO-66 (Pd/UiO-66) и его аминомодифицированного аналога NH_2-UiO-66 (Pd/NH_2-UiO-66) в реакциях жидкофазной гидрогенизации органических соединений.

Основная часть. В данной работе для получения палладийсодержащих образцов использовали MOF UiO-66 состава $Zr_6O_4(OH)_4$(ТФК)$_3$ (где ТФК – терефталат-ион) и MOF NH_2-UiO-66 состава $Zr_6O_4(OH)_4$(ТФК-NH_2)$_3$ (где ТФК-NH_2 – 2-аминотерефталат-ион), восстановление металла проводилось полиэтиленгликолем.

Каталитические свойства оценивали в гидрировании нитробензола, циклогексена, в гидродехлорировании хлорбензола (схема 1), а также в ре-

акции гидрогенизационного аминирования пропаналя 4-аминобензойной кислотой (схема 2) при температуре 45 °С и атмосферном давлении водорода. Скорость реакции определяли волюмометрически по поглощению водорода, использовали начальные участки кинетических кривых при конверсии субстратов не более 10% для расчета константы скорости и частоты оборотов реакции (TOF), которая показывает количество превращенного вещества на 1 моль палладия (таблица).

Схема 1

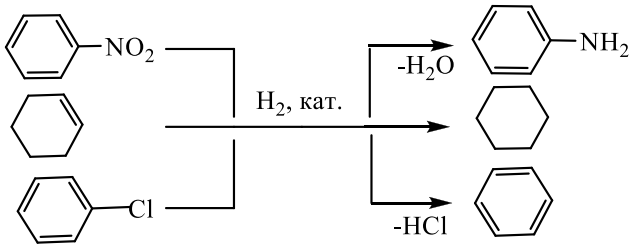
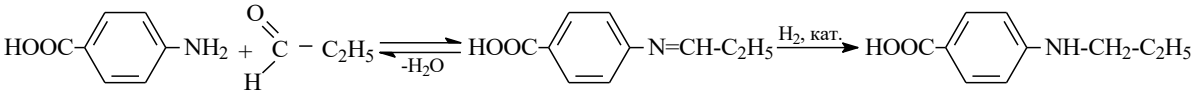


Схема 2



Таблица

Каталитическая активность Pd/UiO-66 и Pd/NH_2-UiO-66 в реакциях гидрогенизации органических соединений

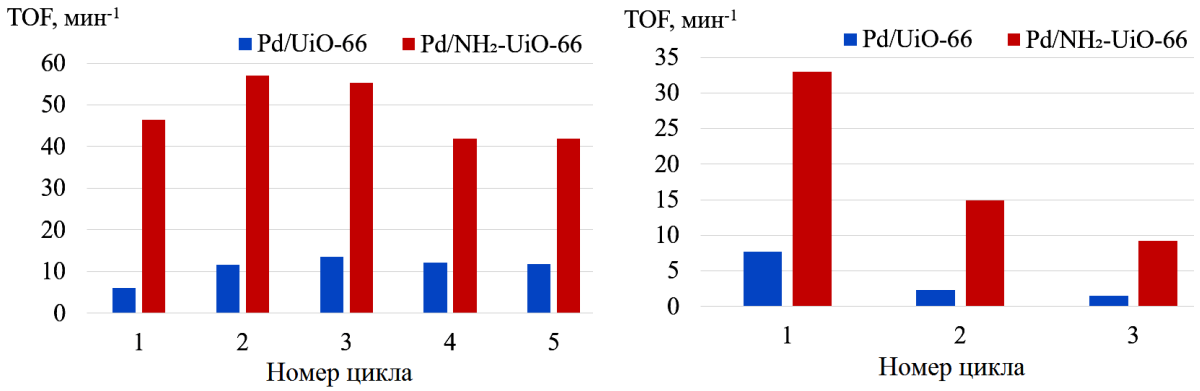
Субстрат	TOF, $мин^{-1}$		
	4.1% Pd/UiO-66	1.2% Pd/NH_2-UiO-66	1% Pd/C
Нитробензол	19	133	43 [3]
Циклогексен	6	46	39[3]
Хлорбензол	8	33	14[4]
Пропаналь + 4-аминобензойная кислота	4	30	5 [3]

Условия реакции: 30 мг катализатора, 10 мг $NaBH_4$, 1 ммоль субстрата (нитробензол, циклогексен, хлорбензол), 10 мл этанола; 2 ммоля пропаналя, 2 ммоля 4-аминобензойной кислоты, 25 мл этанола.

Введение аминогрупп в структуру UiO-66 приводит к повышению каталитической активности палладиевого катализатора. Pd/NH_2-UiO-66 характеризуется более высокими значениями TOF по сравнению с Pd/UiO-66 во всех исследованных реакциях и превосходит традиционный катализатор 1% Pd/C в аналогичных условиях. Это может быть связано с дополнительным взаимодействием аминогрупп с палладием, способствующими стабилизации и более равномерному распределению частиц металла в пористой структуре носителя [2].

Исследование стабильности Pd/UiO-66 и Pd/NH_2-UiO-66 в последовательных циклах реакций гидрогенизации субстратов показало, что образцы сохраняют высокую активность в гидрировании пяти порций нитробензола и циклогексена (рис., а), при этом во втором цикле наблюдается, так называемая, «разработка» катализаторов. В гидродехлорировании хлорбензола для

обоих катализаторов наблюдается потеря активности в последующих циклах (рис., б), что связано с образованием хлорид-ионов, отравляющих каталитические центры палладия.



а б

Рис. Стабильность катализаторов Pd/UiO-66 и Pd/NH_2-UiO-66 в реакции гидрирования циклогексена (а) и в реакции гидродехлорирования хлорбензола (б)

Заключение. Установлено, что наибольшую активность Pd/UiO-66 и Pd/NH_2-UiO-66 проявляют в реакции гидрирования нитробензола, и менее активны в реакции гидрогенизационного аминирования пропаналя 4-аминобензойной кислотой. Катализаторы оказались стабильными при последовательном гидрировании пяти порций нитробензола и циклогексена. В случае гидродехлорирования хлорбензола наблюдалось снижение активности исследуемых образцов в результате отравления палладиевых центров хлорид-ионами. Катализатор на основе аминомодифицированного каркаса Pd/NH_2-UiO-66 оказался более активным по сравнению с Pd/UiO-66, поэтому функционализация MOF может быть эффективным инструментом управления каталитических свойств систем Pd/MOF.

Информация о финансовой поддержке*:Исследования проводились в рамках государственного задания (номер госрегистрации 124013000757-0).*

Список литературы

1. Исаева, В. И. Применение металлоорганических каркасных структур в катализе (обзор) / В. И. Исаева, Л. М. Кустов. // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50, № 3. – С. 179-193. – EDN MSQCER.
2. Baimuratova, R. K. Synthesis and catalytic activity in the hydrogenation reaction of palladium-doped metal-organic frameworks based on oxo-centered zirconium complexes / R. K. Baimuratova, A. V. Andreeva, I. E. Uflyand, G. V. Shilov, F. U. Bukharbayeva, A. K. Zharmagambetova, G. I. Dzhardimalieva // Journal of Composites Science. – 2022. – Т. 6. № 10. – С. 299. – DOI 10.3390/jcs6100299. – EDN VRALNE.
3. Магдалинова, Н. А. Наноалмазы, содержащие палладий, в гидрировании и гидроаминировании / Н. А. Магдалинова, П. А. Калмыков, М. В. Клюев // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52. – № 5. – С. 333-338. – EDN PBEROD.
4. Калмыков, П. А. Жидкофазное гидродегалоидирование на металлсодержащих наноалмазах / П. А. Калмыков, Н. А. Магдалинова, М. В. Клюев // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т. 47. – № 8. – С. 1-9. – EDN XHTVVX.

УДК 620.172

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЧНОСТИ КОМПОЗИТА МАГНИТНО-АБРАЗИВНЫХ ПОРОШКОВ

Пересадченко А.Н., ORCID 0009-0008-2493-009X
Афанасьев В.В., ORCID 0009-0008-3287-0998
Алехов Ю.А., ORCID 0009-0007-5859-4939
Шавшина А.Н., 0009-0005-0400-9816
Садовая И.В*.,* канд. хим. наук, ст. науч. сотр., ORCID 0000-0001-6976-3290
ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон» г. Донецк, РФ
peresad4enko@mail.ru, ferrit_dn@mail.ru, a1l2e3h4o5v6@mail.ru,
laboratoriaotskm@mail.ru, sadovaya@bk.ru

Введение. Магнитно-абразивная обработка (МАО) – передовой, перспективный метод обработки поверхностей. Он позволяет достигать высокого качества поверхностей при одновременном упрочнении поверхностного слоя [1]. Относительно простой, но эффективный метод МАО применяют в машиностроении, электронике, в обработке химического оборудования, авиастроении. Например, методом МАО успешно обработаны двухопорные лопатки компрессора высокого давления газотурбинного авиационного двигателя [2].

МАО основано на применении магнитно-абразивного порошка (МАП) обладающего одновременно магнитными и абразивными свойствами. На сегодня в основном, применяют композиционные магнитно-абразивные порошки (КМАП), состоящие из магнитной матрицы, абразивной составляющей и связующего. В ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон» разработаны и успешно применяются КМАП с поверхностным расположением абразива. В качестве магнитной основы для получения КМАП с поверхностным расположением абразивной компоненты выбран порошок железный распыленный марки ПЖРВ 2.200.28; в качестве абразивной составляющей выбран карбид титана TiC ТУ 6-0-4704-86. В качестве связки для указанных типов КМАП выбрана эпоксидная смола марки ЭД-22 с отвердителем полиэтиленполиамин (ПЭПА).

Одно из главных свойств КМАП – прочность зерна. Пока точно не изучены механизмы разрушения многокомпонентных композиционных материалов [3].

Известна методика, позволяющая исследовать характер разрушения зерна КМАП при воздействии механической нагрузки в истирающем режиме [4].

Основная часть. При изготовлении КМАП магнитная матрица обволакивается смесью эпоксидной смолы с абразивом в барабанном грануляторе с добавлением отвердителя (ПЭПА) и растворителя – ацетона (АЦ)

или изопропилового спирта (ИПС) [5]. Прочность зерна во многом зависит от прочности композита, состоящего из смолы и абразива. Для исследования прочности данного композита проведены измерения согласно [6] на разрывной машине РМ-5.

Были изготовлены образцы для разрывной машины, состоящие из эпоксидной смолы с мелкодисперсным наполнителем TiC и без наполнителя. Фиксировали нагрузку ($F_{\mathbf{p}}$,Н) в момент разрушения образца.

Проведены измерения прочностных свойств образцов из эпоксидной смолы различной модификации, без наполнителя (табл.1).

Таблица 1

Составы для измерения прочности на разрыв

№ состава	% масс ЭД-22	% масс ПЭПА	% масс АЦ	% масс ИПС
1	90,97	9,03	0,00	0,00
2	87,07	8,67	4,27	0,00
3	87,15	8,72	0,00	4,13

Результаты измерения прочностных свойств приведены на рис. 1 (согласно табл. 1).

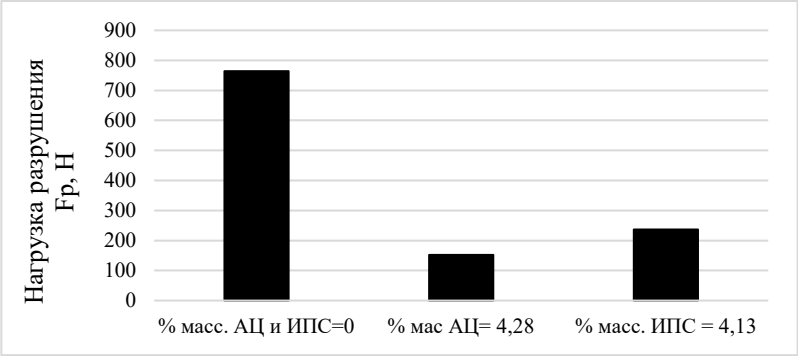


Рис. 1. Прочностные свойства составов

Как видно из рисунка 1 добавление растворителей значительно ухудшает механические свойства смолы. Так как без растворителей невозможен синтез КМАП, необходимо пытаться удалять растворитель из композита, например, вакуумированием.

Проведены исследования прочностных свойств композита из вышеуказанной смолы с растворителем АЦ и мелкодисперсным наполнителем – TiC различной концентрации. Результаты представлены на рисунке 2.

Как видно из рисунка 2 существует экстремальная зависимость прочностных свойств композита от концентрации мелкодисперсного наполнителя.

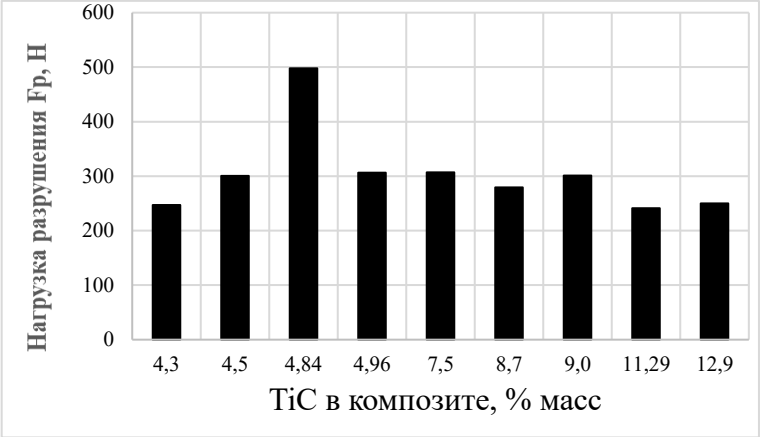


Рис. 2. Нагрузка разрушения композита в зависимости от концентрации наполнителя

Заключение. В результате проведенной работы установлена зависимость прочности образцов КМАП от концентрации в них абразивного наполнителя, которая имеет экстремальный характер. Введение ацетона и изопропилового спирта приводит к уменьшению прочности образцов композита, состоящего из смолы и абразива.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках государственного задания ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон» (номер госрегистрации 126020116191-8).*

Список литературы

1. Барон, Ю.М. Физические и технологические закономерности процесса магнитно-абразивной обработки: дис.... д-ра техн. наук: 05.03.01, 05.02.08. - Л., 1987. - 419 с
2. Полищук В.С, Пересадченко А.Н., Алехов Ю.А. / Магнитно-абразивная обработка лопаток газотурбинных двигателей «Технология машиностроения» 4(202) 2019г. с.18-22.
3.Багайсков, Ю.С. Повышение эксплуатационных показателей изделий из абразивных композиционных материалов: монография / Ю.С. Багайсков, В.М. Шумячер. – Волгоград: ВИСТех (филиал) ВолгГАСУ, 2005. – 200 с.
4. Пересадченко А.Н., Алехов Ю.А., Афанасьев В.В., Шавшина А.Н., Аленин В.Г. Характер разрушения композитного магнитно-абразивного зерна [Донецкие чтения 2024: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности: Материалы IX Международной научной конференции (Донецк, 15–17 октября 2024 г.).
5. Шавшина А.Н., Пересадченко А.Н., Афанасьев В.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО КАРБИДА ТИТАНА НА ТВЕРДОСТЬ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ/ XVI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: тезисы докладов конференции (6-10 апреля 2026г., Москва) / Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук [и др.]. – Москва: Месол, 2026. – С. 219.
6. ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) ПЛАСТМАССЫ Метод испытания на растяжение Москва Стандартинформ 2018.

УДК 678.762.9

ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ ТЕТРАФЕНИЛФОСФОНИЙ БРОМИДА

Писарева И.А., ORCID 0009-0005-1185-9261,
Никулин С.С., д-р техн. наук, проф., ORCID 0000-0002-8141-8008
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,
г. Воронеж, РФ
ira.pisarewa2017@yandex.ru, nikulin_sergey48@mail.ru

Введение. Полимеры на основе винилароматических мономеров пользуются высоким спросом в производстве шин, РТИ и композиционных материалов благодаря комплексу ценных эксплуатационных свойств [1]. При этом приоритетное внимание уделяется материалам, синтезированным методом эмульсионной полимеризации. Однако, несмотря на технологические преимущества данного метода, эмульсионные процессы сопряжены с рядом недостатков, что обуславливает необходимость постоянной модернизации их технологических схем.

Наиболее проблематичным этапом является выделение каучука из латекса. Сточные воды, образующиеся на этой стадии, содержат эмульгаторы, неорганические соли, мелкодисперсную крошку каучука, что ведет к потерям готового продукта и создает экологическую нагрузку на окружающую среду.

Анализ литературных данных показывает, что для снижения агрегативной устойчивости дисперсий эффективно применяются азотсодержащие органические соединения, особенно содержащие четвертичный азот [2, 3]. Существуют и другие четвертичные соли, например, органические соединения, включающие свой состав фосфор. Такие соединения называют соли фосфония. Однако сведения об их использовании в данной отрасли в доступных источниках отсутствуют. Тем не менее, схожие свойства этих солей позволяют использовать соли фосфония для коагуляции латексов.

Целью настоящей работы является изучение перспектив использования тетрафенилфосфоний бромида (ТФФБ) в процессе производства эмульсионных каучуков.

Основная часть. В рамках исследования для получения каучука СКС-30АРК использовался промышленный образец бутадиен-стирольного латекса, обладающий характеристиками, представленными в таблице 1.

В качестве коагулирующего агента использовали ТФФБ в виде водного раствора с исходной концентрацией ~2.0 %. ТФФБ представляет собой четвертичную фосфониевую соль. Используется в основном в фармацевтике, в качестве акцератора для фторэластомеров, промотора адгезии для фторэластомеров и отвердителя полиакрилатных полимеров. Этот ма-

териал хорошо растворим в воде и является вспомогательным электролитом для электровосстановления бакминстерфуллерена. Применяется для извлечения тяжелых металлов из водного раствора в виде комплексов ионной ассоциации и др. **[4].**

Таблица 1

Характеристики латекса СКС-30 АРК

Наименование показателей	Значение
Содержание связанного стирола, %мас.	22,5
Сухой остаток, %мас.	21,6
Поверхностное натяжение, мН/м	55,4
pH латекса	10,0

Коагуляцию латекса СКС-30 АРК проводили по общепринятой методике, используя в качестве подкисляющего агента ~2,0 %-ный раствор серной кислоты. Выделение каучука осуществляли на установке — термостатируемой емкости с мешалкой. Полноту коагуляции контролировали визуально (по прозрачности серума) и гравиметрически (по массе крошки). Крошку отделяли, промывали теплой водой, частично обезвоживали и досушивали при 80-85°С **[5].**

Как следует из таблицы 2, полнота выделения каучука зависит от расхода коагулирующего агента. При использовании ТФФБ полное выделение достигается при расходе 1,5-4,0 кг/т каучука, определяемом температурой процесса: минимальный расход (1,5 кг/т каучука) - при 1-2°С, более высокий (2,0 и 4,0 кг/т каучука) - при 20 и 60°С соответственно.

Таблица 2

Влияние расхода ТФФБ и температуры на полноту выделения каучука из латекса СКС-30 АРК

Коагулянт	Хлорид натрия				
Температура, °С	20/60				
Расход коагулянта, кг/т каучука	10	30	70	120	150
Выход крошки каучука, %	34,5 22,7	56,3 50,9	80,5 80,2	90,5 89,9	97,1 95,6
Полнота коагуляции	кнп	кнп	кнп	кнп	кп
Коагулянт	ТФФБ				
Температура, °С	1-2				
Расход коагулянта, кг/т каучука	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0
Выход крошки каучука, %	65,7	78,1	90,0	97,1	97,3
Полнота коагуляции	кнп	кнп	кнп	кп	кп
Коагулянт	ТФФБ				
Температура, °С	20				
Расход коагулянта, кг/т каучука	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Выход крошки каучука, %	72,4	87,6	89,2	96,0	96,6
Полнота коагуляции	кнп	кнп	кнп	кп	кп
Коагулянт	ТФФБ				
Температура, °С	60				

Расход коагулянта, кг/т каучука	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Выход крошки каучука, %	58,7	80,6	89,2	94,8	95,2
Полнота коагуляции	кнп	кнп	кнп	кп	кп

Примечание: pH водной фазы (серума) – 2,5-3,0; расход серной кислоты – 15 кг·т$^{-1}$ каучука; кнп – коагуляция неполная; кп – коагуляция полная.

Заключение. Таким образом, можно сделать вывод, что ТФФБ вследствие высокой коагулирующей способности может быть использован в технологии выделения каучука из латекса. Данный метод синтеза бутадиен-стирольного каучука открывает возможности для расширения номенклатуры коагулянтов, обогащает теоретические представления о механизмах дестабилизации дисперсных систем, а также способствует снижению техногенной нагрузки на окружающую среду, так как уменьшает отходы эмульсионного производства. Помимо этого, предлагаемый подход позволяет уменьшить объёмы потребляемой воды и организовать производственный цикл по замкнутой схеме.

Наименьший расход ТФФБ достигается при проведении процесса при пониженных температурах (1-2 °C).

Качество выделенного каучука удовлетворяет требованиям ГОСТ 15627-2019.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № FZGW-2026-0006.*

Список литературы

1. Аверко-Антонович Л.А., Аверкоантонович Ю.О., Давлетбаева И.М., Кирпичников П.А. Химия и технология синтетического каучука. М.: Химия, КолосС. 2008. 357 с.
2. Вережников В.Н., Никулин С.С. Применение азотсодержащих соединений для выделения синтетических каучуков из латексов. Химическая промышленность сегодня. – 2004. – № 11. – С. 26-37.
3. S. Nikulin, V. Verezhnikov, T. Bulatetskaya, N. Nikulina/ Investigation of the process of latex coagulation by cationic surfactants. Bulletin of Karaganda university. 2021. № 2(102). pp. 63-68.
4. Шарутин В. В., Шарутина О. К., Механошина Е. С. Хлорид и аренсульфонаты тетраорганилфосфония. Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. 2024. Т. 16, № 2. С. 108-114.
5. Практикум по коллоидной химии латексов / Т.Н. Пояркова [и др.] – М.: Издательский дом Академии Естествознания. – 2011. – 124 с.

УДК 547.288.4:541.124:541.123

ДИБРОМБРОМАТЫ МОНО- И ДИКАТИОННЫХ ПАВ – ОСНОВА ЭФФЕКТИВНЫХ УНИВЕРСАЛЬНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ АНАЛОГОВ ЭКОТОКСИКАНТОВ

Прокопьева Т.М., канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Orcid 0000-0003-0867-7449,
Туровская М.К., канд. хим. наук, Orcid 0000-0003-4129-0270,
Разумова Н.Г., Orcid 0000-0002-5063-1389
Гайдаш Т.С., Orcid 0000-0002-6430-2433
ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
г. Донецк, РФ
ninarazumova45@gmail.com

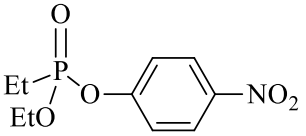
Проблема быстрого и необратимого разложения сильно действующих ядовитых веществ (СДЯВ) была и остается актуальной. И связано это, прежде всего, с угрозой техногенных аварий, актов террористического воздействия, неконтролируемым использованием средств защиты растений и животных. Так, например, по данным ВОЗ ежегодно до 1 млн. человек получают тяжелые отравления от применения пестицидов и других препаратов. Конструирование реагентов для быстрого и необратимого разрушения экотоксикантов требует реализации новых подходов к решению данной задачи.

В последнее десятилетие особое внимание исследователей привлекают организованные микрогетерогенные системы (ОМС) на основе моно- и дикатионных ПАВ. Перспективный класс соединений представляют дикатионные ПАВ, отличающиеся уникальными физико-химическими характеристиками, в том числе, крайне низкими критическими концентрациями мицеллообразования (по сравнению с мономерными аналогами), эффективной солюбилизацией малорастворимых в воде субстратов. Дизайн новых ПАВ направлен на изменение архитектуры детергента. Анализ факторов, контролирующих мицеллярный катализ, дает возможность обосновать основные пути создания высокореакционноспособных ОМС. К таковым следует отнести:

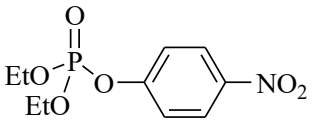
– варьирование длины алкильного «хвоста»;
– варьирование природы полярной группы;
– варьирование природы мостикового звена;
– варьирование природы противоиона.

Последний подход позволил предложить и синтезировать ряд новых ПАВ с реакционноспособным противоионом $–Br_3^–$. В водной среде такие детергенты в зависимости от pH генерируют HOBr, $BrO^–$, $HOBr/BrO^–$. В настоящей работе проведен анализ кинетических закономерностей разло-

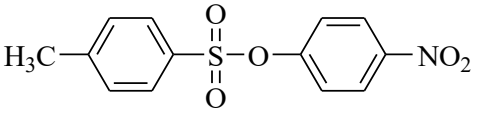
жения 4-нитрофениловых эфиров фосфоновой (НФДЭФС), фосфорной (НФДЭФ) и толуолсульфоновой (НФТС) кислот в ОМС на основе ПАВ (1-3):



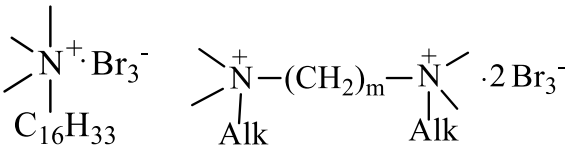
НФДЭФС



НФДЭФ



НФТС

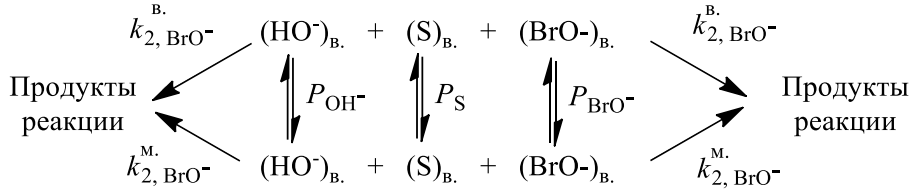


1 2, 3

m=2 Alk = $C_{12}H_{25}$ (2a), $C_{14}H_{29}$ (2b)

m=4 Alk = $C_{12}H_{25}$ (3a), $C_{14}H_{29}$ (3b)

При pH > 11.0 расщепление субстратов – многопотоковый процесс и включает щелочной гидролиз, а также взаимодействие с гипобромит-ионом в воде и мицеллах ПАВ. При pH < 11.0 имеет место деструкция одного из продуктов реакции – 4-нитрофенолят-иона. Схема процесса (при pH > 11.0) когда реализуются только реакции нуклеофильного замещения может быть представлена в виде:



Анализ результатов кинетических измерений проведен в рамках псевдофазной распределительной модели. Ряд основных физико-химических характеристик для разложения НФДЭФ (в качестве примера) представлен в таблице; закономерности остаются неизменными для НФДЭФС и НФТС.

Таблица

Физико-химические параметры реакции нуклеофильного замещения с участием гипобромит-аниона в ОМС; pH 11.5, вода, 25°C

Субстраты	ПАВ	$k_2^м$, $M^{-1}c^{-1}$	K_S, M^{-1}	K_{BrO^-}, M^{-1}	Δ_1	Δ_2	Δ
НФДЭФС	1	0.08	900	46	0.56	3.06	15.3
	2a	0.05	210	40	0.50	19	9.7
	2b	0.085	300	55	0.31	26.9	8,3
	3b	0.08	210	45	0.53	21.2	10.5

Примечание: Величины $k^{в}_{2,BrO^-}$: 0.16 (НФДЭФС); 0.01 (НФДЭФ) 0.017 (НФТС), $M^{-1}c^{-1}$.

Увеличение скорости реакции нуклеофильного замещения в микрогетерогенных системах на основе катионных димерных ПАВ является следствием реализации ряда факторов, в том числе, концентрирования реагентов в мицеллярной псевдофазе, влияния микроокружения на нуклеофильные и электрофильные характеристики участников процесса, ориентации молекул субстрата, солюбилизированных мицелами детергентов и др. Значимость каждого из них во многом определяется нековалентными взаимодейсвиями и, прежде всего, гидрофобными. Последние напрямую связаны с гидрофобностью субстрата и ПАВ и таковые находят свое отражение в эффектах концентрирования субстрата в мицеллярной псевдофазе. Эффективность солюбилизации субстрата охарактеризована соответствующими константами связывания (см. табл., K_S).

Максимальный каталитический эффект рассчитан по уравнению:

$$\Delta = \frac{k^{м}_{2,BrO^-}}{k^{в}_{2,BrO^-}} \cdot \frac{K_S \cdot K_{BrO^-}}{(\sqrt{K_S} + \sqrt{K_{BrO^-}})^2} = \Delta_1 \cdot \Delta_2,$$

где $\frac{k^{м}_{2,BrO^-}}{k^{в}_{2,BrO^-}} = \Delta_1$, $\frac{K_S \cdot K_{BrO^-}}{(\sqrt{K_S} + \sqrt{K_{BrO^-}})^2} = \Delta_2$.

Следовательно, мицеллярный катализ при переносе реакции из воды в мицеллы зависит как от изменения реакционной способности нуклеофила (Δ_1), так и концентрирования реагентов (Δ_2). Поскольку в большинстве случаев $k^{м}_{2,BrO^-} < k^{в}_{2,BrO^-}$ и уменьшение скорости достигает ~ 2 раз (см. табл.), то ясно, что именно концентрирование эфиров в мицеллах обеспечивает наблюдаемое увеличение скорости реакции.

Организованные микрогетерогенные системы на основе дибромброматов моно- и дикатионных ПАВ – уникальные реагенты, которые одновременно являются источниками «активного» брома и мицеллобразующими соединениями. Мицеллярный катализ в исследуемых реакциях нуклеофильного замещения обусловлен теми же факторами, что и для галогенидов ПАВ. Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения дигалогенгалогенатов для быстрого и необратимого разрушения фосфорорганических соединений.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках НИР «Супрамолекулярные ансамбли для катализа и молекулярного распознавания» FRES-2026-0009.*

УДК 547.781+547.4

БИС-ИМИДАЗОЛИИ В ВОДЕ И ХЛОРОФОРМЕ

Протасевич Ю.С., ORCID 0009-0001-8704-887X,
Никитенко Д.В., ORCID 0000 -0001-6902-8114,
Михайлов В.А., канд. хим. наук, ORCID 0000-0002-4184-1805
ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
г. Донецк, РФ
vaalmikhailov@yandex.ru

Производные бис-имидазолиевых солей (БИС) проявили себя в самых разных сферах: как перспективные сурфактанты-агенты для увеличения отдачи нефтяных месторождений, катализаторы органического синтеза, компоненты источников и преобразователей электроэнергии [1]. Реализация этого потенциала зависит от выяснения деталей строения и поведения БИС. С целью изучения этих свойств нами изучены особенности строения типичной БИС с длинными хвостами и алкиленовым мостиком (спейсером) - дибромида 1,4-бис(3-тетрадецилимидазолий-1-ил)бутана (БИС-1). Синтез этого соединения описан в литературе [2,3], однако приводимые сведения о спектрах, строении и свойствах противоречивы. С целью разрешения этих противоречий нами проведен синтез и исследование некоторых свойств БИС-1. В частности, с использованием методов спектроскопии ЯМР 1H и 13C в рутинном и двумерных вариантах COSY, HSQC, HMBC проведено полное отнесение сигналов ядер водорода и углерода. На рис.1 представлен спектр ЯМР ^{1}H для раствора обезвоженного вакуумированием БИС-1 (100°C/0.1 мм рт. ст.) в хлороформе ($CDCl_3$), и для сравнения - спектр в тяжелой воде (D_2O).

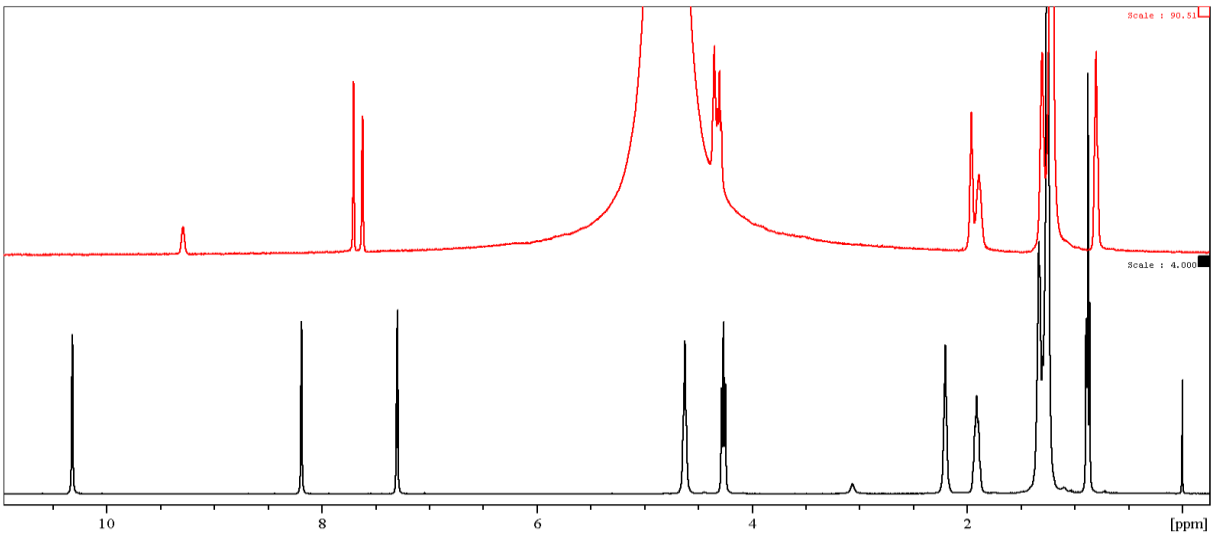


Рис.1. Сопоставление спектров ЯМР 1H для растворов БИС-1 в $CDCl_3$ (внизу) и D_2O (вверху), 24°C

Для обводненного образца сигналы протонов смещаются в сильное поле, в наибольшей степени - для атомов водорода имидазолиевых циклов и спейсера. Для растворов в тяжелой воде D_2O это смещение выражено в еще большей степени (рис.1).

Следует полагать, что в малополярном и маловязком хлороформе БИС-1 существует в виде тесных ионных «пар» (тройников в данном случае) с максимальным связыванием и дезэкранированием имидазолиевых протонов (рис.2), и менее выраженным связыванием спейсера; алкильные хвосты при этом подвижны, и вращение вокруг ординарных С-С связей в них не ограничено. Вращение в бутиленовых мостиках не вполне свободно, и разрешение сигналов несколько ниже.

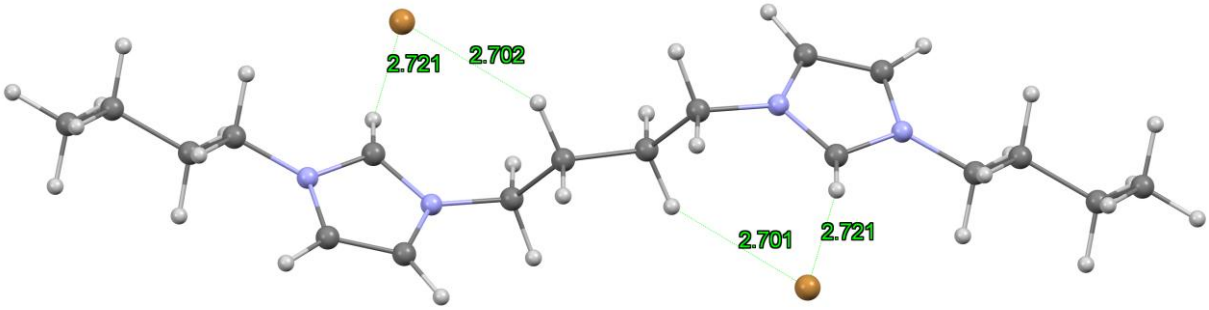


Рис.2. Расчетная структура (GFN2-XTB) короткоцепочечного аналога БИС-1 с бутильным хвостом в условном вакууме

В растворах в D_2O противоанионы брома сильно сольватированы молекулами воды, и в меньшей степени влияют на магнитные свойства атомов органического дикатиона. В воде гидрофобные хвосты дикатиона способствуют ассоциации, что приводит к уменьшению подвижности алкиленовых фрагментов и ухудшению разрешения сигналов в спектре. В работе [3] приведен очень близкий спектр ЯМР ^1H для БИС-1 в $CDCl_3$; в работе [2] при внешне близких условиях записи резонансы мостиковых метиленов не разрешены. Полученные результаты способствуют более адекватной интерпретации свойств водных растворов бис-имидазолиевых солей, и созданию новых сурфактантов на их основе.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках государственного задания FRES-2026-0009.*

Список литературы

1. Cao, H. Recent Progress in the Assembly Behavior of Imidazolium-Based Ionic Liquid Surfactants / H.Cao, Y. Hu, W. Xu, Y. Wang, X. Guo // J. Mol. Liq. - 2020.- V.319. - art. No.114354 - doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114354

2. Ding, Y.S. Synthesis, characterization and properties of geminal imidazolium ionic liquids / Y.S. Ding, M. Zha, J. Zhang, S.S. Wang // Coll. Surf. A. - 2007. -V.298, iss.3.- P. 201-205. - doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.10.063

3. Ao, M. Synthesis and properties of ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants / M. Ao, G. Xu, Y. Zhu, Y. Bai. // J. Coll. Interface Sci.- 2008. - V.326, iss.2.- P. 490–495. - doi: 10.1016/j.jcis.2008.06.048

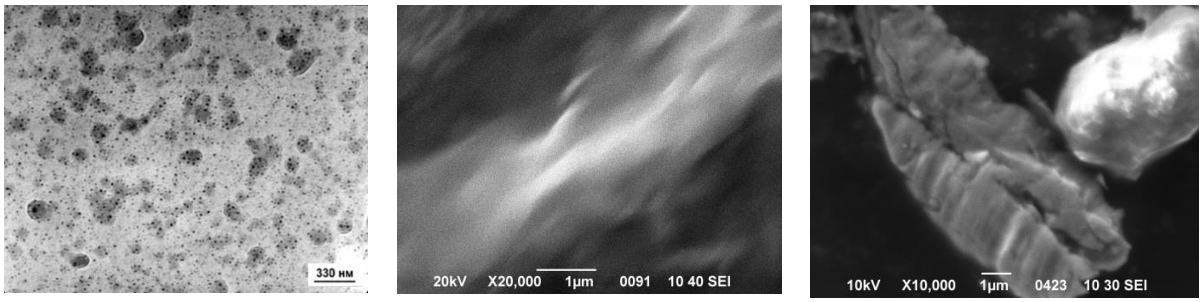
УДК 544.01+544.7

МОРФОЛОГИЯ АГРЕГАТОВ БИС-ИМИДАЗОЛИЕВЫХ СОЛЕЙ В ВОДЕ И ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Разумова Н.Г. [1], ORCID 0000-0002-5063-1389,
Базов С.В.[1], ***Бурховецкий В.В.***[2], ORCID 0009-0004-6249-2722,
Глазунова В.А.[2], ORCID 0009-0009-8804-2136,
Карташинская Е.С[1], д-р хим. наук, ORCID 0000-0002-3132-736X
[1]ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
[2] ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», г. Донецк, РФ
ngrazum@yandex.ru

Дикатионные бис-имидазолиевые соли (БИС) с длинными алкильными заместителями («хвостами») эффективно ускоряют щелочной гидролиз эфиров фосфорных кислот – экотоксикантов и аналогов боевых отравляющих веществ [1]. Этот эффект связывают с образованием мицеллярной псевдофазы и избирательной сорбцией гидролизуемого субстрата и реагента в эту фазу, что приводит к увеличению их локальной концентрации и повышению наблюдаемой скорости реакции.

Строение мицелл дикатионных солей обычно трактуют в рамках предложенной Менгером модели Gemini с параллельным и однонаправленным размещением «хвостов» [2], что позволяет молекулам дикатионных ПАВ упаковываться в сфероподобные агрегаты – мицеллы, аналогично монокатионным ПАВ. На рис. 1, а представлены подобные сфероидные агрегаты-мицеллы, полученные быстрым замораживанием и высушиванием в вакууме (техника freeze-fracture) раствора типичного монокатионного ПАВ – бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ).

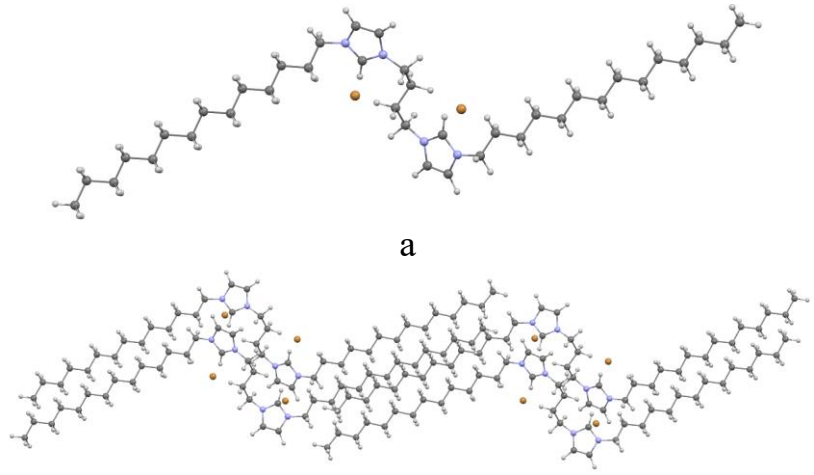


а б в

Рис.1. Раствор бромида цетилтриметиламмония ЦТАБ, напыленного на проводящую сетчатую подложку (а); быстрозамороженный (-196°С) и обезвоженный в вакууме (0.1 мм рт.ст.) раствор дибромида 1,4-бис (3-тетрадецилимидазолий-1-ил) бутана (б); поликристаллические конгломераты ДББ из воды (в). ТЭМ (а), СЭМ (изображение во вторичных электронах (SEI)) (б, в)

Попытки в этой же технике freeze-fracture получить мицеллы типичного дикатионного БИС – дибромида 1,4-бис(3-тетрадецил-имидазолий-1-ил)бутана (ДББ) – дают только скопления субмикронных фракталов с явным преобладанием сильно вытянутых форм, далеких от сферичности (рис. 1, б). Свободная (невынужденная) кристаллизация ДББ из воды и органических растворителей также дает лишь плохо сформированные структуры неправильной формы (рис. 1, в).

Расчет возможных структур ДББ в полуэмпирическом квантовохимическом приближении PM3 [3] указывает на энергетическую предпочтительность структуры с максимально вытянутыми (all trans) конформациями спейсера и хвостов (рис. 2, а), ориентированных антипараллельно. Такие конформации алкильных фрагментов термодинамически выгодны также в ассоциатах ДББ – димерах и тетрамерах (рис. 2, б).



а

б

Рис. 2. Оптимизированные в PM3 структуры мономерного ДББ (а) и тетрамера (б)

Такие конформационные предпочтения алкильных фрагментов бисимидазолиевых солей вполне объясняют несферичность надмолекулярных агрегатов БИС в воде.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках государственного задания FRES-2026-0009.*

Список литературы

1. Reactivity of Inorganic α-Nucleophiles in Acyl Transfer in Aqueous and Micellar Media: IV. Peroxyhydrolysis of Acyl Derivatives in Organized Microheterogeneous Systems / M. K. Turovskaya, I. A. Belousova, N. G. Razumova [et al.] // Russ. J. Org. Chem. – 2024. – Vol. 60. – P.252–258. – DOI: 10.1134/S1070428024020106.
2. Menger, F. M. Gemini-surfactants: synthesis and properties. / F. M. Menger, C. A. Littau // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – Vol. 113, Is. 4. – P. 1451–1452. – DOI: 10.1021/ja00004a077.
3. Stewart, J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements / J.J.P. Stewart. // J. Mol. Model. – 2007. – Vol. 13, Is. 12. – P. 1173-1213. DOI: 10.1007/s00894-007-0233-4.

УДК 547.834.2

ВАРИАТИВНЫЙ СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ 7-МОРФОЛИНО(ПИПЕРИДИНО)-1,6-НАФТИРИДИНОВ

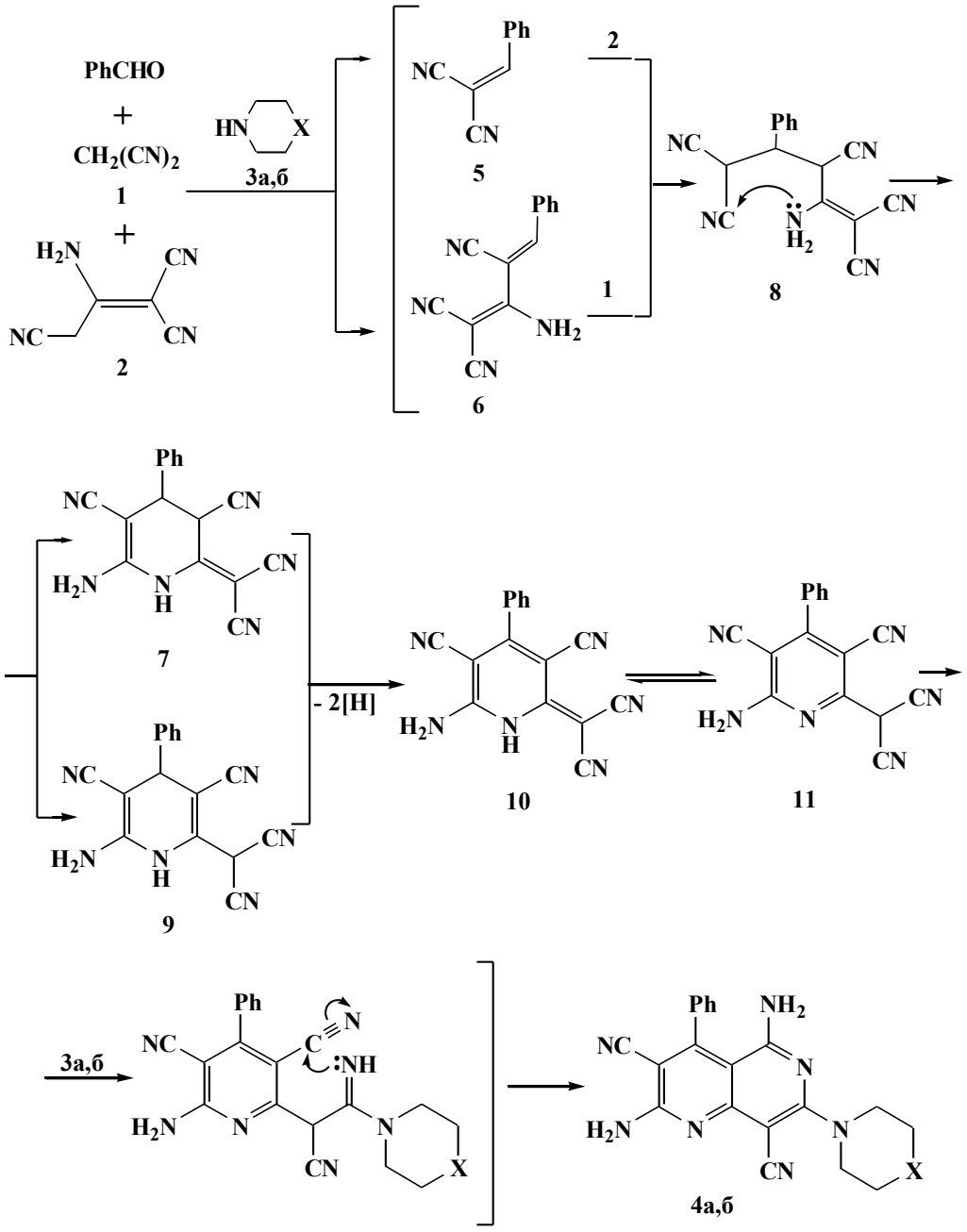
Роман С.В., д-р пед. наук, канд. хим. наук, доц., ORCID 0000-0002-3454-0473,
ФГБОУ ВО «Луганский государственный университет имени Владимира Даля»,
г. Луганск, РФ
s.v.roman@mail.ru

Введение. Универсальным препаративным методом введения остатков циклических аминов в молекулы нафтиридинов является замещение атомов хлора или, что реже, брома в реакциях с циклическими аминами. Однако методы синтеза полифункционально замещенных 7-морфолино(пиперидино)-1,6-нафтиридинов путем однореакторной многокомпонентной циклоконденсации не разработаны, хотя и перспективны в плане поиска биологически активных соединений комбинаторной химией.

Основная часть. Нами впервые обнаружено, что многокомпонентная конденсация бензальдегида с малононитрилом (1) и его димером (2) в присутствии двукратного молярного избытка пиперидина (3а) или морфолина (3б) приводит к образованию труднодоступных 1,6-нафтиридинов (4а,б), содержащих остаток циклического амина. Достоинство метода *(метод А)* состоит в том, что в процессе однотурной циклоконденсации происходит не только построение нафтиридиновой системы из доступных простых ациклических предшественников, но и внедрение в неё остатка насыщенного азотистого гетероцикла [2].

Имеющиеся в литературе [3; 4] данные указывают на вероятность дихотомического пути в механизме построения нафтиридинов (4а,б). Это подтверждается и альтернативными путями их синтеза в условиях метода А (кипячение в этаноле 6 ч.): однотурной циклоконденсацией бензальмалононитрила (5) с 2-амино-1,1,3-трициано-1-пропеном (2) и двумольным количеством аминов (3) *(метод Б)*; тандемным взаимодействием малононитрила (1) с полизамещенным бутадиеном-1,3 (6) и двукратным количеством морфолина (3а) или пиперидина (3б) *(метод В)*; окислительной циклизацией тетрагидропиридина (7) в условиях основного эквимолярного катализа циклическими аминами (3) *(метод Г)*. Для этого исходные соединения (6) и (7) получали по методике [4]. При этом установлено, что вариативность однореакторного синтеза влияет на выход целевых продуктов и доказывает последовательность стадий каскадной гетероциклизации по методу А.

Соединение	Выход по методу, %			
	А	***Б***	***В***	***Г***
4а	76	68	61	52
4б	63	70	54	49



3, 4: а X = O; б X = CH_2.

Итак, первоначально образующиеся с равной вероятностью [4] по Кневенагелю олефины (5) и (6) дают в результате присоединения соответствующей СН-компоненты (2) или (1) аддукт Михаэля (8), который гетероциклизуется в возможные частично гидрированные пиридины (7) [4] или (9) [3]. Последние в условиях реакции (кипячение в этаноле 6 ч.) дегидрируются с образованием *in situ* 1,5-динитрила (10), способного к таутомеризации. Региоселективная циклоконденсация пиридина (11) в ходе реакций амино-нитрильного и имино-нитрильного присоединения и приводит к получению замещенных 1,6-нафтиридинов (4а,б).

Введение в рассматриваемую каскадную гетероциклизацию фурфурола или фурфурилиденмалононитрида с целью синтеза фурилсодержащих

аналогов нафтиридинов (4) не увенчалось успехом вследствие значительного осмоления реакционной смеси. Кроме того, ввести в молекулы функционально замещенных 7-алкилселено-1,4-дигидро-1,6-нафтиридинов [1] остатки циклических аминов (3а,б) нуклеофильным замещением алкилселеногруппы не оказалось возможным.

Данные спектральных исследований подтверждают строение соединений (4а,б). Так, в их ИК спектрах наблюдается характерная полоса поглощения валентных колебаний сопряженной нитрильной группы в области ν 2205-2215 $см^{-1}$. В спектрах ПМР характерными являются уширенные синглеты протонов двух аминогрупп при δ 6.84-6.85 и 8.21-8.65 м.д. соответственно наряду с протонами фенильного заместителя и циклической аминогруппы. На основании сопоставления со спектрами ПМР функционально замещенных 7-алкилселено-1,4-дигидро-1,6-нафтиридинов [1] сигнал при δ 6.84-6.85 м.д. отнесен к протонам C^5-NH_2 группы. Масс-спектры нафтиридинов (4а,б) зафиксировали образующиеся под электронным ударом фрагменты аминов (3а,б):

Соединение	m/z (Сигнал с максимальной интенсивностью, $I_{отн}$ (%))
4а	284 $[M\text{-}C_4H_9NO]^+$ (12), 87 $[C_4H_9NO]^+$ (35), 57 (100), 42 (33)
4б	284 $[M\text{-}C_5H_{11}N]^+$ (6), 84 $[C_5H_{10}N]^+$ (94), 56 (100), 42 (57)

Заключение. Многокомпонентная конденсация бензальдегида с малононитрилом, его димером и вторичными циклическими аминами (морфолин, пиперидин) позволяет получать 2,5-диамино-3,8-дициано-7-морфолино(пиперидино)-4-фенил-1,6-нафтиридины, недоступные иными методами. Возможный дихотомический механизм их образования подтвержден встречными (вариативными) синтезами.

Список литературы

1. Дяченко, В. Д. Необычная многокомпонентная конденсация в синтезе производных 1,4-дигидро-1,6-нафтиридинов / В. Д. Дяченко, С. В. Роман, В. П. Литвинов // Изв. РАН. Сер. хим. – 2000. – № 1. – С. 121–124. – EDN KDBJKR.
2. Роман, С. В. Синтез 1,6-нафтиридинов, содержащих остаток циклического амина, методом каскадной гетероциклизации / С. В. Роман, В. Д. Дяченко, В. П. Литвинов // Химия гетероцикл. соединений. – 1999. – № 10. – С. 1435–1436. – EDN LFHKYN.
3. Abed, N. M. Activated nitriles in heterocyclic synthesis. Novel syntheses of pyrimidines and pyridines / N. M. Abed, N. S. Ibrahim, S. M. Fahmy, M. H. Elnagdi // Org. Prep. and Proced. Int. – 1985. – Vol. 17, № 2. – P. 107–114.
4. Fahmy, S. M. Activated nitriles in heterocyclic synthesis: A novel synthesis of polyfunctionally substituted pyridine derivatives / S. M. Fahmy, S. O. Abd Allan, R. M. Mohareb // Synthesis (BRD). – 1984. – № 11. – P. 976–978.

УДК 628.16.08

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ХИТОЗАНА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Соколов А.М., ORCID 0000-0001-7548-6082,
Бузаева М.В., д-р хим. наук, проф., ORCID 0000-0001-6541-2637,
Макарова И.А., канд. хим. наук, доц., ORCID 0000-0001-8908-0673
ФГБОУ ВО «Ульяновский государственный технический университет»,
г. Ульяновск, РФ
alex-sokolov90@mail.ru

В последние годы проблема загрязнения воды и истощения водных ресурсов становится одной из самых актуальных для биосферы. Изменение водного режима, климатические факторы, техногенное воздействие оказывают влияние на качество водотоков и водоёмов, изменяя химический состав поверхностных вод экосистемы речных бассейнов.

В условиях антропогенного воздействия на биосферу качество поверхностных вод зависит не только от естественных экологических процессов, но и хозяйственной деятельности человека. Промышленные сточные воды многих металлообрабатывающих, целлюлознобумажных и горнодобывающих предприятий, химических и нефтехимических заводов, текстильных, машиностроительных, электротехнических предприятий и других отраслей промышленности загрязнены отходами [1-2].

На протяжении многих лет наиболее распространенными загрязняющими веществами поверхностных вод Российской Федерации являются не только органические соединения, но и соединения тяжелых металлов, таких как: медь, железо, цинк, марганец, никель и др. [3].

Учитывая масштабы проблемы загрязнения, на сегодняшний день промышленные предприятия находятся в поиске высокоэффективных и недорогих способов очистки сточных вод от ИТМ с целью исключения негативного воздействия на экосистемы [4].

Одним из распространенных методов очистки воды является сорбционный, в связи с чем разработка недорогих и биоразлагаемых сорбционных материалов становится актуальной задачей. К таким сорбентам относится хитозан, который получают путем деацетилирования хитина под действием 50% раствора гидроксида натрия (NaOH) при температуре 110-140 ºС в течение 5 часов. В настоящее время разработаны методы промышленного производства хитозана, он является вполне доступным природным полимером, что создает предпосылки для разработки новых ви-

дов сорбентов и безопасных материалов на его основе [5]. Среди основных достоинств хитозановых сорбентов отмечают: нетоксичность, биодеградируемость, доступность, высокие емкостные и кинетические показатели сорбции [6]. Высокие комплексообразующие свойства хитозана способствуют росту интереса к разработке методов синтеза производных с повышенной сорбционной емкостью и селективностью в отношении переходных металлов.

В качестве исследуемого материала был взят природный цеолит одного из месторождений Ульяновской области, который в лабораторных условиях был модифицирован полисахаридом – хитозаном.

Для эксперимента готовили растворы сульфата цинка с известной концентрацией. Сорбцию ионов на цеолите и диатомите проводили в статических условиях при концентрации ионов цинка от 10 до 150 мг/л. Для построения изотермы адсорбции природные сорбенты перемешивали с раствором ионов (массовое соотношение сорбента 1:100). После установления равновесия в полученном растворе определяли остаточную концентрацию (Сравн) ионов цинка (II) методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией (ПНД Ф 14.1:2:4.140-98, КВАНТ-Z.). Полученные данные использовали для расчета степени извлечения и величины адсорбции (А, мг/г) по формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C_p)}{m} \cdot V$$

где C_0 и Ср– исходная и равновесная концентрации металла в растворе, мг/л;
V – объем раствора, л; m – масса адсорбента, г.

Изотермы адсорбции, полученные в результате сорбционной очистки воды от ионов цинка представлены на рис.1.

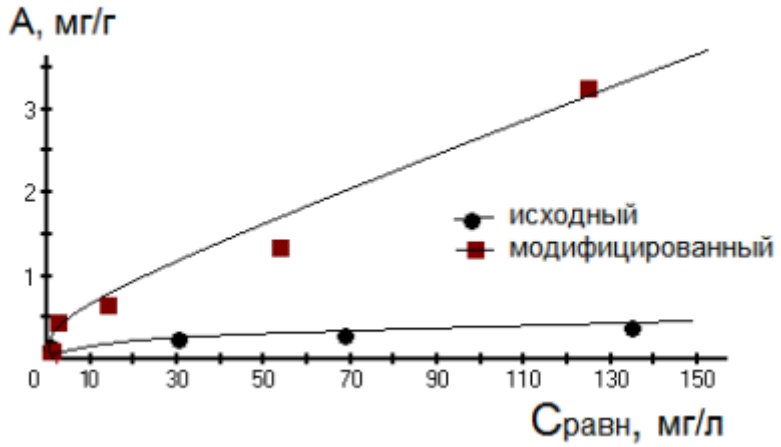


Рис. 1. Изотермы адсорбции ионов цинка на исходном и модифицированном цеолите модифицированном хитозаном

Как видно из полученных данных, процесс модифицирования природных минералов, обладающих сорбционными свойствами, повышает степень извлечения и сорбционную способность цеолита по отношению к ионам Zn^{2+}. Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что модифицирование природного цеолита хитозаном приводит к существенному повышению его сорбционной способности по отношению к ИТМ. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования хитозан-модифицированных природных сорбентов в качестве эффективного сорбционного материала для очистки природных и сточных вод от ИТМ.

Проведенные исследования свидетельствует об эффективных свойствах созданного сорбента, а предложенная методика позволяет произвести модифицирование природных сорбционных материалов с целью изучения их свойств и сравнения с адсорбционной способностью природных материалов.

Список литературы

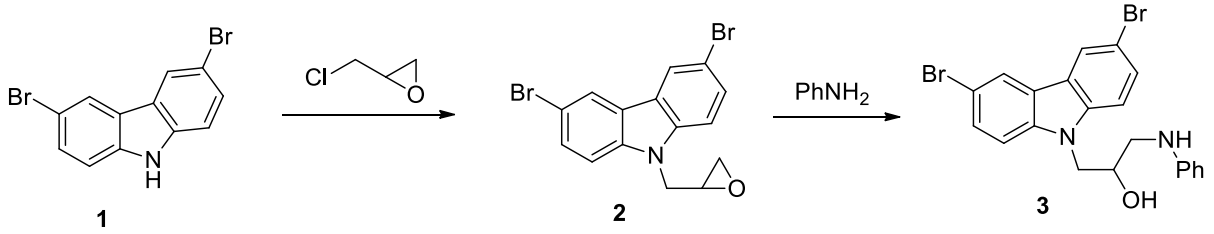
1. Ефимов, В. И. Производство и окружающая среда / В. И. Ефимов, Л. В. Рыбак. – Москва: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Московский государственный горный университет", 2012. – 336 с.
2. Водная стратегия Российской Федерации до 2026 года (проект). 2025. – 32 с.
3. Качество поверхностных вод Российской Федерации. Ежегодник. 2024. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2025. – 451 с.
4. Basir, Md.S. Source specific sedimentary response towards the differential anthropogenic impacts in terms of potentially toxic elements in an urban river / Md.S. Basir, R. Khan, S.Z. Akhi // Marine Pollution Bulletin. – 2024. – V. 203. – P. 116425.
5. Sheth Y., Dharaskar S., Khalid M., Sonawane S. An environment friendly approach for heavy metal removal from industrial wastewater using chitosan based biosorbent. // A review. Sustainable Energy Technologies and Assessments 43 (2021) 100951. doi. org/10.1016/j.seta.2020.100951
6. Sahdev A.K., Raorane C.J., Shastri D., Raj V., Singh A., Kim S.C. Update on modifi ed chitosan frameworks and their applications for food, wastewater, toxic heavy metals, dyes treatment and cancer drug delivery. //Journal of Environmental Chemical Engineering 10 (2022) 108656. https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108656.

УДК 547.753

ОСОБЕННОСТИ NH-ЭПОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ 2-АЦИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЗАГЕТЕРОЦИКЛОВ

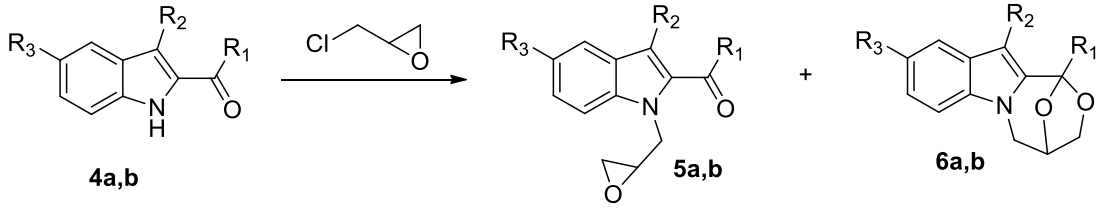
Харанеко О.И.[1], канд. хим. наук, ORCID ID 0000-0003-1105-8227,
Харанеко А.О.[2], канд. хим. наук, ORCID ID 0000-0002-8677-2647
[1]ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, РФ
[2]НИИ ФОХ ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»,
г. Ростов-на-Дону, РФ
o_kharaneko@mail.ru, antonhar08@rambler.ru

NH-эпоксиметилирование азотсодержащих гетероциклов имеет большое значение в синтезе исходных реагентов для получения биологически активных соединений. В качестве примера можно привести получение 1-амино-3-(3,6-дибром-9*H*-карбазол-9-ил)пропан-2-ола **3**, который проявил противораковую активность.



1 **2** **3**

В приведенной выше реакции эпоксиметилирование карбазола протекает однозначно по NH протону. Наше исследование выявило неоднозначность протекания этой реакции для индолов, у которых в положении C(2) индольного ядра имеется ацильная группа.



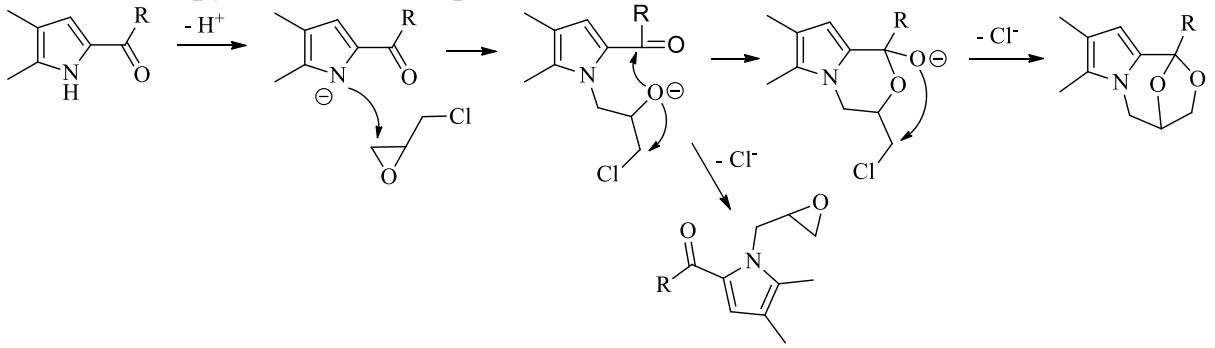
4a,b **5a,b** **6a,b**

a: R_1=Ph, R_2=Me, R_3=H
b: R_1-R_2=$(CH_2)_3$, R_3=Me

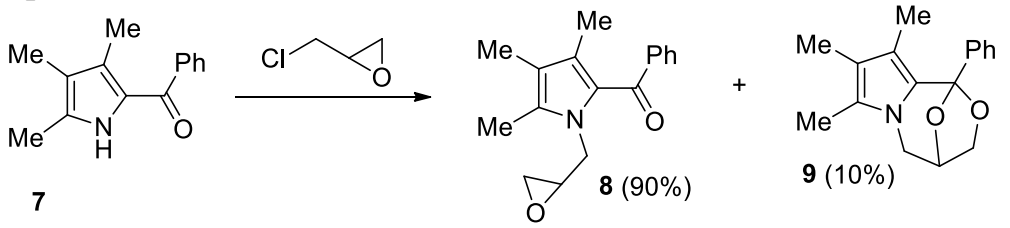
Соотношение **5a** и **6a** при эпоксиметилировании **4a** ~1/1, эпоксиметилирование **4b** даёт исключительно **5b**. Отметим, что соединение **6a** можно рассматривать как функциональное производное лекарственного препарата оксападол.

Ниже представлен предполагаемый механизм реакции эпоксиметилирования **4**. Образовавшийся оксианион может атаковать по углероду с хлорзаместителем или по карбонильному углероду. А так как связь индол-CO свободно вращается в **4a**, карбонильная группа может подвергаться атаке оксианиона. В индоле **4b** карбонильная группа жёстко закреплена

мостиком $(CH_2)_3$ по положению C(3) индола с образованием цикла и карбонильная группа плохо открыта для атаки оксианиона.

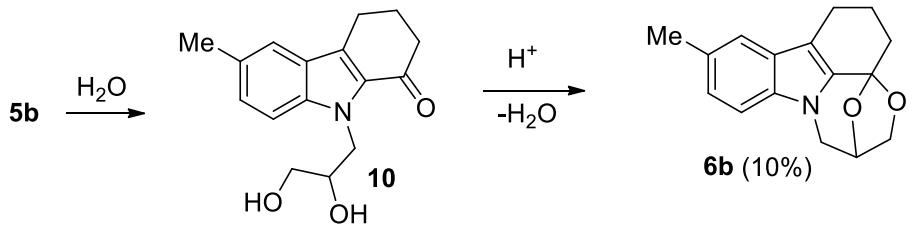


Отметим, что нелюбое соединение со структурой близкой **4a** будет давать аналогичный результат. Мы нашли, что в эпоксиметилировании 2-бензоил-3,4,5-триметилпиррола основным продуктом реакции является N-эпоксипроизводное **8**.



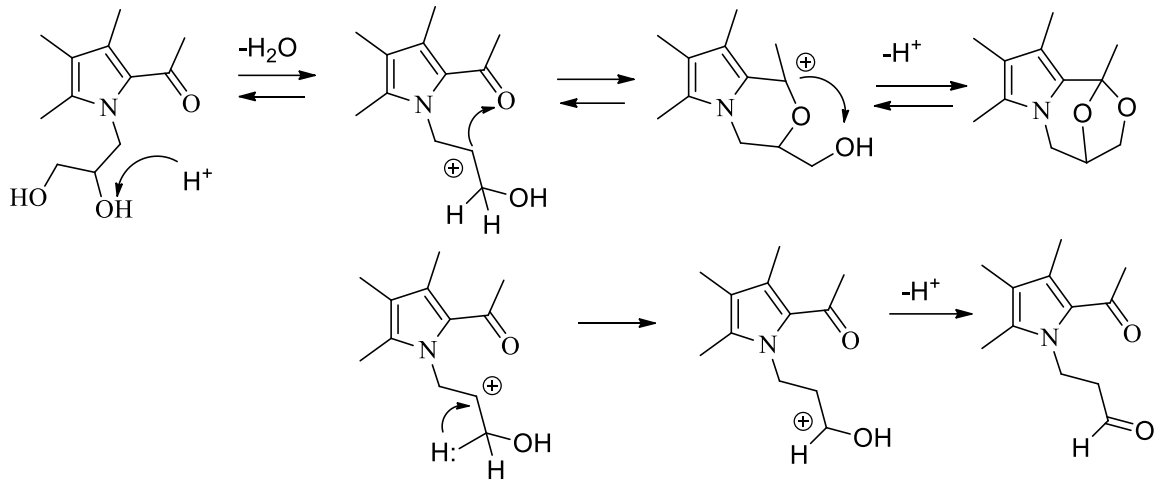
Возможно, здесь низкий выход оксозепина **9** является результатом низкой поляризованности связи C=O карбонильной группы, что уменьшает вероятность атаки алкоголят-аниона по карбонильному углероду. Сигналы ЯМР H^1 *о*-протонов фенила бензоильного заместителя индола **4a** находятся в области 7.76 м.д., пиррола **7** – в области 7.54 м.д. Эти данные согласуются с предположением о более низкой поляризации карбонильной группы пиррола.

В работе также рассмотрены другие подходы к синтезу 11-метил-2,3,6,7-тетрагидро-1*H*,5*H*-3*a*,6-эпокси[1,4]оксазепино[2,3,4-*jk*]карбазола **6b.** При использовании в качестве ключевого реагента диола **10** – продукта присоединения воды к эпоксиду **5b**, выход продукта **6b** не превышал 10 %.

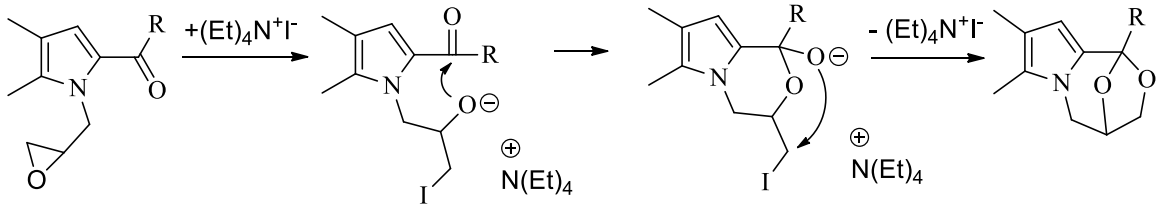


Низкий выход **6b** можно может быть результатом вторичных реакций в этой системе – превращением образовавшегося вторичного карбкатиона в концевой альдегид по механизму пинаколиновой перегруппировки или обратимостью в кислых средах реакций образовавшегося вторичного карбкатиона с кислородом карбонила, а затем последующей атакой кисло-

рода концевой гидроксильной группы, вновь образовавшимся карбкатионом.

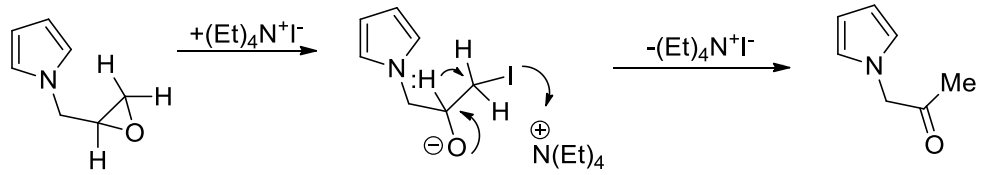


Синтез продукта **6b** с выходом близким к количественному был получен при сплавлении эпоксида **5b** с 10 моль % $(Et)_4N^+I^-$ в качестве катализатора. Роль четвертичной аммониевой соли в этом процессе – стабилизация образующегося оксоаниона.



Отметим также обнаруженную нами интересную роль четвертичных аммониевых солей в реакциях с термиальными эпоксидами – катализ перегруппировки Мейнвальда, приводящей к образованию ацетонильных производных. Коммерческая доступность этих солей и простота в использовании делают их привлекательной альтернативой широко используемым комплексам металлов-катализаторов и более едким кислотам Льюиса, а проведение реакции без использования растворителя и высокие выходы конечных продуктов делают этот метод привлекательным для получения синтетически важных ацетонильных производных гетаренов.

Предполагаемый нами механизм реакции Мейнвальда подобен механизму пинаколиновой перегруппировки.



УДК 544.46:547.992.2:662.2.032

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НИТРОАМИНОГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Хилько С.Л., канд. хим. наук, ст. науч. сотр., ORCID 0009-0000-0213-6487,
Рогатко М.И., ORCID 0009-0005-1764-9193,
Шелест В.С., ORCID 0009-0001-2544-5909,
Семенова Р.Г., канд. хим. наук, ORCID 0009-0004-2873-2112,
Макарова Р.А., канд. хим. наук, ORCID 0009-0007-1050-3487,
Невечеря О.И., ORCID 0009-0005-1409-0881
ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко»,
г. Донецк, ДНР, РФ
sv-hilko59@yandex.ru

Введение. Нитрование и аминирование гуминовых кислот (ГК) приводит к появлению новых реакционноспособных центров. Гуминовые кислоты, содержащие нитро- и аминогруппы, перспективны для использования в качестве азотсодержащих почвенных добавок и биостимуляторов роста растений. Кроме того, такие модифицированные гуминовые кислоты могут быть использованы как биологически активные вещества, ингибиторы коррозии металлов, сорбенты [1, 2]. Актуальность использования солей модифицированных ГК может быть связана с возможностью применения их в качестве комплексообразователей для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод химической промышленности [3].

Описанные в литературе способы нитрования ГК достаточно трудоемки и связаны с использованием концентрированных кислот (азотной и серной), а также их смесей при высокой температуре (40-95 ºС) в течение длительного времени (часы) [1].

Реакции химического аминирования ароматических соединений протекают при высокой температуре (350-450 ºС) при пропускании паров аминирующих реагентов с использованием катализаторов [4].

Целью работы было исследование возможности нитрования (нитрит натрия) и аминирования (мочевина) гуминовых кислот методом твердофазного механохимического синтеза для получения трифункциональных нитроаминогуминовых кислот (НАГК).

Основная часть. Механохимическую твердофазную реакцию нитрования аминированных гуминовых кислот проводили в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации $\nu = 50$ Гц и амплитуде $A = 3.0 \div 5.0$ мм. Сначала получали аминогуминовые кислоты (АГК) путем взаимодействия ГК с мочевиной (5 минут). Затем к этому реагенту добавляли $NaNO_2$ и еще раз активировали реакционную смесь (5 минут). Продукты реакции отмывали спиртами (этанол, метанол) для удаления избыт-

ка нитрита натрия и мочевины, после чего осаждали соляной кислотой (5 %) и промывали водой до нейтральной реакции среды.

Регистрацию ИК спектров проводили на спектрометре **SPECORD 75IR** в таблетках KBr, а также в вазелиновом масле.

На рисунке 1а приведены ИК спектры гуминовой кислоты, нитрита натрия, мочевины и отмытых продуктов их взаимодействия после механохимического воздействия. Спектр смеси реагентов без механообработки (спектр 4) существенно отличается от спектров механообработанных образцов, и это может свидетельствовать об образовании новых продуктов в результате реакции.

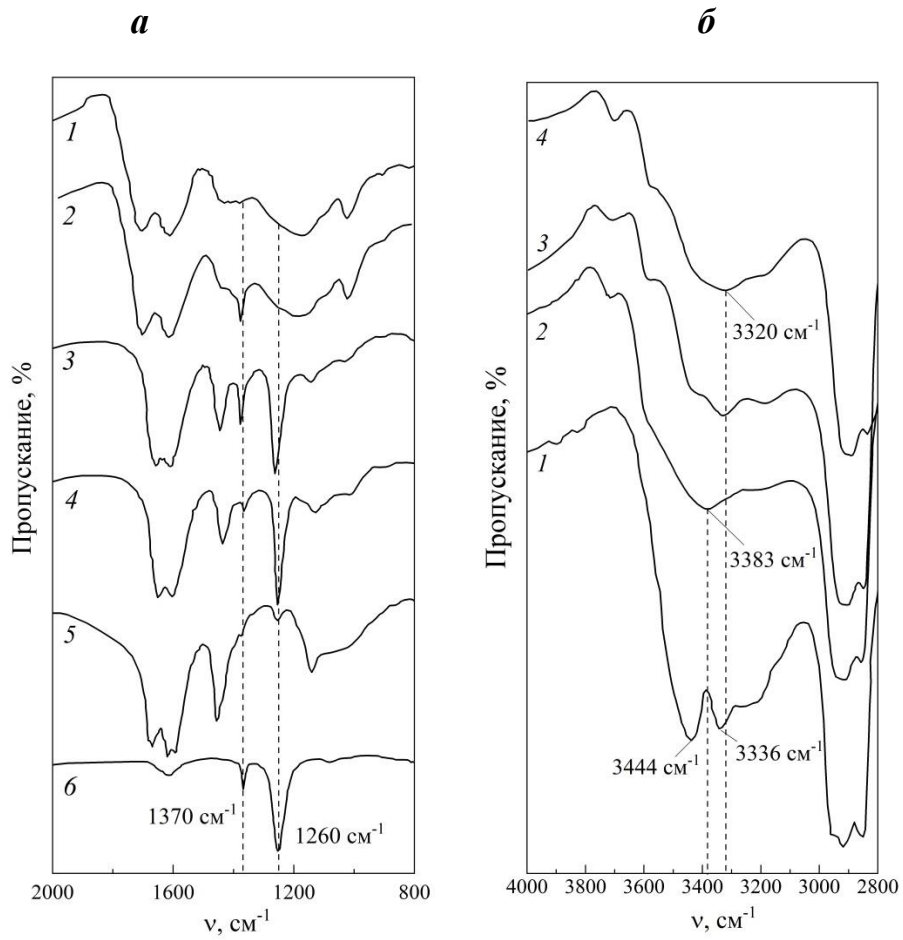


Рисунок 1. а) ИК-спектры продуктов механохимического взаимодействия и исходных реагентов в KBr: 1 – ГК; 2 АГК + нитрит натрия (отмытый спиртами и кислотой); 3 – АГК + нитрит натрия (неотмытый); 4 – смесь ГК + мочевина + нитрит натрия (без механообработки); 5 – мочевина; 6 – нитрит натрия;
б) ИК-спектры продуктов механохимического взаимодействия и исходных реагентов в вазелиновом масле: 1 – мочевина; 2 – ГК; 3 – АГК$_{\text{ГК+мочевина}}$; 4 – нитроаминогуминовые кислоты (АГК+нитрит натрия)

В спектре отмытого образца (спектр 2) исчезает полоса поглощения свободного нитрит-иона 1260 см$^{-1}$, появляется полоса поглощения симметричных валентных колебаний нитрогруппы при 1370 см$^{-1}$ (ν^{s}_{NO2}), которую можно отнести к продукту реакции. Кроме того, в ИК спектре продукта

нитрования ГК регистрируются две широкие интенсивные полосы поглощения в области 1600-1700 $см^{-1}$, которые отличаются по положению и соотношению интенсивностей от исходных реагентов и могут являться результатом наложения полос поглощения валентных колебаний $\nu_{C=C}$, ν^{as}_{NO2} и δ_{NH2}. Интенсивность полос при 1370 $см^{-1}$ (ν^{s}_{NO2}) растет. На рисунке 1б приведены ИК спектры исходных соединений и продуктов реакции в вазелиновом масле. В области валентных колебаний аминогруппы (3336 $см^{-1}$, 3444 $см^{-1}$) положение, форма и соотношение интенсивностей полос поглощения исходных реагентов и механообработанного образца отличаются.

По результатам кислотно-основного потенциометрического титрования (табл.) видно, что аминирование и последующее нитрование вызывают изменение содержания карбоксильных и гидроксильных групп, что свидетельствует о последовательной перестройке структуры макромолекул ГК, изменении доступности и вовлечении этих функциональных групп в механохимические процессы.

Таблица

Количество активных кислых групп в образцах гуминовых соединений

Образец	Количество активных кислых групп, мг-экв/г	
	[OH]	[COOH]
$ГН_{исх}$	3,2	3,2
$АГН_{ГК + мочевина}$	1,6	4,8
$НАГН_{АГН+нитрит\ натрия}$	4,0	1,6

Заключение. Отсутствие в очищенном образце механохимической обработки гуминовой кислоты нитрита натрия и спектральные изменения продукта реакции АГК+$NaNO_2$, отличные от смеси реагентов без механообработки, а также перераспределение функциональных групп могут свидетельствовать о механохимическом нитровании аминогуминовых кислот.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FRES-2026-0012).*

Список литературы

1. Жакина, А. Х. Синтез и ионообменные свойства нитрогуминовой кислоты / А. Х. Жакина, А. С. Утегенова, З. Г Аккулова. // Докл. НАН РК. – 2006. – №1. – С. 28-31.
2. Хилько, С. Л. Особенности формирования адсорбционных слоев продуктов механохимической модификации гуминовых кислот на границе раздела жидкость-газ / Хилько С. Л., Рогатко М. И., Макарова Р. А. и др. // Коллоидный журнал. – 2020. – Т. 82, № 6. – С. 749-760. – DOI 10.31857/S0023291220060063. – EDN SVFXCB.
3. Fatima, N. Extraction and Chemical Characterization of Humic Acid from Nitric Acid Treated Lignite and Bituminous Coal Samples / N. Fatima, A. Jamal, Z. Huang // *Sustainability.* – 2021. – Vol. *13*(16). – P. 8969-8978. https://doi.org/10.3390/su13168969.
4. Olah, G. A. Electrophilic Amination of Arenes / Olah G. A., Ernst T. D // J. Org. Chem. – 1989. – Vol. 54, № 5. – P. 1203-1204.

УДК 544.422

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ РАЦЕМАТОВ КИСЛОТНЫХ РЕАГЕНТОВ В УСЛОВИЯХ НУЛЕВОГО ПОРЯДКА ПО ЭНАНТИОМЕРАМ

Чарьяров А.В., ORCID 0009-0004-2028-4925,
Бахтин С.Г., канд. хим. наук, доц., ORCID 0000-0003-3401-8770
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
anton.charyarov@mail.ru

Введение. Классическое кинетическое расщепление рацемической смеси подразумевает насыщение смеси целевым энантиомером за счет более быстрого расходования второго энантиомера в реакции с хиральным дериватизирующим реагентом. В литературе описано множество систем для кинетического разделения разнообразного спектра оптически активных органических соединений, при этом подавляющее число примеров характеризуются первым порядком реакции по расщепляемому субстрату[1]. В нашей работе впервые проведено экспериментальное моделирование кинетического расщепления нулевого порядка по протонодорному нуклеофильному реагенту в реакции с эпоксидным соединением.

Целью работы является изучение кинетического расщепления нулевого порядка по дериватизируемому реагенту на примере модельной ахиральной реакционной системы «2-нитрофенол (**2-НФ**) – 4-нитрофенол (**4-НФ**) – эпоксид – cat».

Основная часть. Кинетика раскрытия эпоксидного цикла протонодонорными реагентами в условиях нуклеофильного катализа (например, в присутствии четвертичных аммониевых солей или аминов) характеризуется нулевым порядком по протонодонору в широком диапазоне рабочих концентраций. Данный факт представляется отличной отправной точкой для разработки и изучения протоколов кинетического расщепления соединений кислотной природы по реакции нулевого порядка.

Исследование кинетического расщепления рацемической смеси проводили с использованием ахиральной системы «**2-НФ** – **4-НФ** – эпоксид – **cat**», эквивалентной по кинетическим закономерностям. Смесь 2- и 4- нитрофенолов в молярном соотношении 1:1 в реакции с ахиральным эпоксидом моделирует поведение рацемата хиральной кислоты с одним энантиомером эпоксида. В качестве ахирального эпоксида был выбран коммерчески доступный эпихлоргидрин (**ЭХГ**). Катализатором выступал йодид тетрабутиламмония.

2-НФ и **4-НФ** обладают близкой кислотностью (pK_a в воде: 7.25 (2-**НФ**), 7.16 (4-**НФ**))[2], но различной реакционной способностью в виду стерических факторов. Наблюдаемая константа скорости реакции **2-НФ** с **ЭХГ** почти в 2 раза превышает таковую для **4-НФ** (рис. 1).

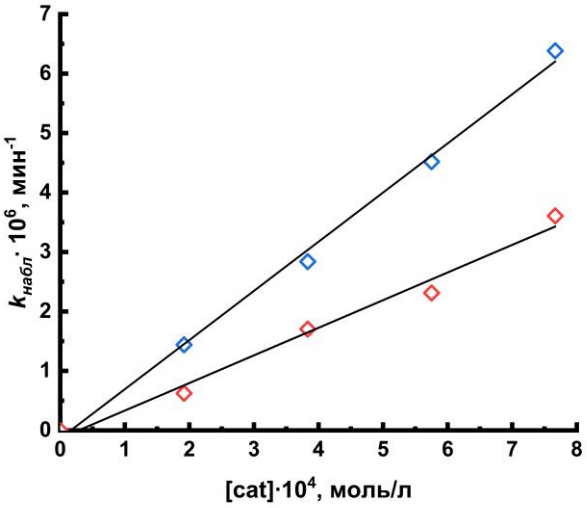


Рис. 1. Зависимость $k_{набл}$ от $[\mathbf{cat}]_0$ для 2-НФ (синий) и 4-НФ (красный)

Результаты проведенных кинетических исследований смеси «**2-НФ** – **4-НФ** – эпоксид – **cat**» представлены на рис. 2. Из кинетических кривых следует, что большую часть хода реакции **2-НФ** и **4-НФ** реагируют с эпоксидом последовательно. При этом первоначально в реакцию вступает более медленный **4-НФ**, который по кинетике нулевого порядка полностью расходуется за t ≈ 200 мин. После того, как концентрация **4-НФ** упала примерно до ≈ 20% своей начальной концентрации, в реакцию начинает вступать **2-НФ**.

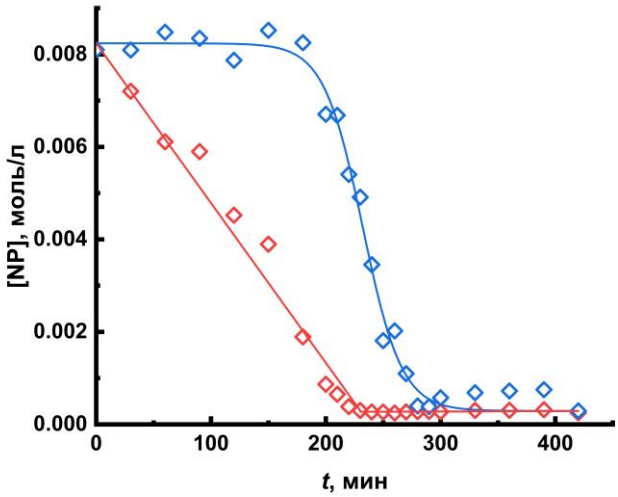


Рис. 2. Кинетические кривые расходования **2-НФ** (синий) и **4-НФ** (красный) в реакционной системе «**2-НФ** – **4-НФ** – эпоксид – **cat**». $[\mathbf{2\text{-НФ}}]_0 = [\mathbf{4\text{-НФ}}]_0 = 8.10 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\mathbf{cat}]_0 = 7.67 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Для системы «**2-НФ** – **4-НФ** – эпоксид – **cat**» был введен параметр *e* (%), выступающий аналогом энантиомерного избытка *ee*. На рис. 3 представлена зависимость *e* от степени конверсии *x* (%) исходной эквимолярной смеси **2-НФ** и **4-НФ.**

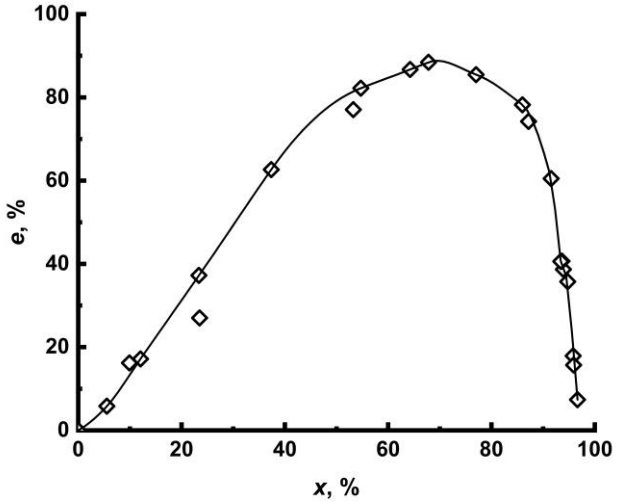


Рис. 3. Зависимость модельного параметра энантиомерного избытка от степени конверсии в реакционной системе «**2-НФ** – **4-НФ** – эпоксид – **cat**». $[\mathbf{2\text{-НФ}}]_0 = [\mathbf{4\text{-НФ}}]_0 = 8.10 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\mathbf{cat}]_0 = 7.67 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Заключение. Полученные экспериментальные данные показывают принципиальную возможность осуществления кинетического расщепления в условиях нулевого порядка. При этом, в сравнении с реакциями первого порядка, в результате расщепления возможно достижение высоких значений энантиомерного избытка при намного меньших различиях в константах скорости реакции отдельных энантиомеров смеси.

Информация о финансовой поддержке: *Исследование выполнено в рамках деятельности молодежной лаборатории по исследованию реакционной способности органических соединений (№ госрегистрации НИОКТР 124051400022-7).*

Список литературы

1. Nakano K., Kitamura M. Dynamic Kinetic Resolution (DKR) // Separation of Enantiomers: Synthetic Methods / ed. M. Todd. – Weinheim: Wiley-VCH, 2014. – P. 161–216. – DOI: 10.1002/9783527650880.ch5.
2. Magnusson L. B., Postmus C., Craig C. A. Coordination in Solutions. I. Acid Strengths of Phenol Derivatives in Water // Journal of the American Chemical Society. – 1963. – Vol. 85, no. 12. – P. 1711–1715. – DOI: 10.1021/ja00895a001.

Неорганическая химия

УДК 546.78

О ПРОЦЕССАХ ДЕГИДРАТАЦИИ ГИДРОКСОВОЛЬФРАМАТОВ СКАНДИЯ

Белоусова Е.Е [1]**.,** канд. хим. наук, доц., ORCID 0009-0003-8434-3288,
Вавилова С.М [2]**.**, канд. хим. наук
[1]ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
[2]ФГБОУ ВО «Воронежский государственный медицинский университет имени Н.Н. Бурденко», г. Воронеж, РФ
inorg.chem@yandex.ru

К настоящему времени установленным является влияние кислотности среды на состояние во льфрамат-анионов WO_4^{2-} и щелочности на образование гидроксоаквакомплексов катиона Sc^{3+} в водных растворах. Однако, выделить эти ионы из жидкой фазы в твердую всегда вызывает определенные трудности из-за смещения равновесия в процессе синтеза, гидролиза и различной растворимости продуктов осаждения, включая происходящие изменения составов при высушивании и температурной обработке. Решение этих вопросов может внести определенный вклад в теорию методов неорганического синтеза и исследования термических свойств координационных соединений.

В основу синтеза гидроксовольфраматов скандия было положено взаимодействие компонентов в системе: : $Sc(NO_3)_3$ - Na_2WO_4 – NaOH - H_2O. Количество гидроксогрупп OH^- в предполагаемых соединениях регулировалось составом гидроксокомплексов, существование которых было установлено для нитратных растворов скандия: $[Sc_p(OH)_m]^{(3p-m)+}$(m:p = 1:1; 4:2; 5:3; 10:4; 6:4; 2:4). Гидроксовольфраматы осаждаются при эквивалентном введении вольфрамат-аниона в приготовленные растворы с гидроксокомплексами скандия, что подтверждено методами физико-химического анализа и данными рентгеноспектрального микроанализа. В связи с тем, что концентрация исходных реагентов составляла ≥ 0,1 моль/л, то образуются тетрамерные группировки $[Sc_4(OH)_m]^{(12-m)+,}$ где m = 2; 6; 10, которые входили в состав синтезированных солей, как и гидроксокатионы $[Sc_2(OH)_4]^{2+}$, $[Sc(OH)]^{2+}$, образование которых установлено при низкой щелочности. Составы солей были подтверждены данными термогравиметрии, ПМР и ИК-спектроскопии.

Важной особенностью химии водных растворов скандия является устойчивость гидроксокомплексов и его высокая комплексообразующая способность, а также склонность к образованию полиядерных гидроксоаквакомплексов в виде тетрамерной гидроксогруппировки состава

$[Sc_4(H_2O)_{n-m}(OH)_m]^{(12-m)+}$, что и определило в интервале значений pH 3 – 6 образование соединений с WO_4^{2-} анионами.

Гидроксильная группа, обладая сильной тенденцией к координации, играет роль мостика, связывающего два иона металл. Такие мостики как $[Sc^{3+}\ (OH)_2\ Sc^{3+}]$ обычны для многоядерных комплексных соединений легко гидролизующихся металлических ионов с большим зарядом. Гидроксогруппа в мостиковой координации связана, как правило, очень прочно и может частично или полностью терять свойства основания. Проведенные исследования показали, что гидроксомостики проявляются в спектрах ПМР гидроксовольфраматов скандия линией с вполне определенными параметрами, что позволило их идентифицировать по величине расстояний $R_{OH\text{-}HO}$ равной 2,0 -2,2 Aº. Прочность связи Sc-OH влияет на лабильность протона OH- группы. В гидроксовольфраматах вероятна гидратация соответствующих протонов с частичным или полным переносом их по схеме:$(Sc\text{-}OH)^{2+}\ldots OH_2 \leftrightarrow (Sc\text{-}O)^{+}\ldots HOH_2^{+}$. По данным ПМР явно прослеживается тенденция к уменьшению число OH-групп в солях в условиях низкотемпературной дегидратации (20-100 ºС). Возможная поляризация и диссоциация связи Sc-OH в подходящих условиях (анион - сильный акцептор протона) приводит к замене гидроксомостиков на кислородные. Поэтому часто из-за специфической связи мостиковых гидроксогрупп невозможно идентифицировать OH-группы методом ИКС. Это связано с тем, что деформационное колебание Sc-OH -группировки при 930 $см^{-1}$, скорее всего, приходится на область колебаний аниона, что предполагает к этому ассиметричность и уширение этих полос поглощения. Только исследования методом ПМР позволили установить действительную природу такой соли: $Sc_4O(OH)_6(WO_4)_2{\cdot}nH_2O$, которое переходит в устойчивый до 300 ºС состав $Sc_4O_2(OH)_4(WO_4)_2{\cdot}nH_2O$. Аналогично и для других солей: $Sc_4O(OH)_4(WO_4)_3{\cdot}nH_2O$; $Sc_4O_3(OH)_4(WO_4){\cdot}$ ${\cdot}nH_2O$; $Sc_4(OH)_2(WO_4)_5{\cdot}nH_2O$.

Повышенная термическая устойчивость этих оксигидроксовольфраматов обусловлена наличием тетрамерной группировки скандия в их структуре, а прочность ее можно объяснить образованием кислородных и гидроксильных мостиков.

Таким образом, на основании исследования ПМР-спектров водных гидроксовольфраматов скандия можно считать, что все молекулы воды в структуре солей относятся к обычной гидратной с межпротонным расстоянием 1,56 – 1,64 Aº. По результатам комплексного исследования методами ПМР, ДТА и ИКС отмечается закономерность: чем больше число OH-групп в исходном гидроксокомплексе скандия, тем больше оксогрупп образуется в составе твердых солей, которое сохраняется в процессе нагревания до 300 ºС.

УДК 621.762

ПОСЛОЙНОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ WC-NiAl НА СТАЛЬ 45 МЕТОДАМИ ЭИЛ И ЭИЛНЭ

Бурков А.А., канд., физ.-мат. наук, ORCID 0000-0002-5636-4669,
Химухин С.Н., д-р техн. наук, проф., ORCID 0000-0001-6252-9055,
Еремина К.П., канд., техн. наук, ORCID 0000-0003-4782-4093,
Быцура А.Ю., ORCID 0000-0001-6252-9055,
Кулик М.А., ORCID 0000-0001-6252-9055,
Хе В.К., ORCID 0000-0001-7672-1013
ФГБУН «Хабаровский Федеральный исследовательский центр ДВО РАН»,
г. Хабаровск, РФ
burkovalex@mail.ru

Введение. Нанесение упрочняющих покрытий на стальные изделия решает широкий спектр задач, таких как снижение износа, защита от коррозии и повышение жаростойкости. Среди различных архитектур покрытий особое место занимают слоистые покрытия, которые представляют собой чередование слоев различных материалов, что позволяет получить свойства недостижимые для однослойных покрытий [1]. Электроискровое легирование (ЭИЛ) это метод нанесения покрытий на металлы, отличающийся минимальным термическим воздействием на деталь и высокой адгезией с подложкой [2]. Использование нелокализованного электрода для ЭИЛ (ЭИЛНЭ) позволяет наносить покрытия в автоматическом режиме и применять порошки в качестве осаждаемого материала.

Целью данной работы является изучение структуры и свойств покрытий, полученных комбинированием слоев, осаждаемых традиционным ЭИЛ и ЭИЛНЭ, где первый слой будет сформирован комплекснолегированным NiAl электродом, а второй слой будет наноситься с использованием порошка карбида вольфрама.

Таблица 1

Химический состав комплексно легированного NiAl электрода для нанесения первого слоя

Состав электрода, масс.%						
Al	Si	Cr	Fe	Ni	Zr	Mo
20.4	2.4	15.9	0.15	54.4	1.5	4.8

Основная часть. Нанесение первого слоя осуществлялось по схеме традиционного ЭИЛ с использованием анода в виде стержня из комплекснолегированного сплава на основе NiAl (табл. 1). Второй слой осаждали с использованием нелокализованного электрода, состоящего из набора Ni и Al гранул (d=4 мм) с добавлением порошка карбида вольфрама (табл. 2). Нанесение покрытий осуществлялось в среде аргона.

По данным рентгенофазового анализа, в составе приготовленных покрытий присутствуют фазы WC, W_2C, WC_{1-x}, являющиеся армирующими

включениями, и интерметаллид NiAl, выполняющий роль металлической матрицы (Рис. 1а). С ростом продолжительности ЭИЛНЭ обработки от 1 до 5 минут концентрация карбида вольфрама в покрытии монотонно увеличивалась.

Таблица 2

Обозначение покрытий

Наименование образцов	I слой		II слой		
	Электрод	Установка, режим	Электрод	Длительность импульсов, мкс	Время ЭИЛНЭ, мин
WC0	NiAl	Элитрон 22А, режим 2	Гранулы $Al_{15}Ni_{85}$, 6 об.% WC	-	-
WC1				20	1
WC3				20	3
WC5				20	5

Толщина покрытий находилась в диапазоне от 13.8 до 19.5 мкм. В структуре покрытий наблюдались светлые включения, которые представляют собой частицы карбида вольфрама (Рис. 1б). Показано, что при повышении времени ЭИЛНЭ обработки плотность распределения зерен карбида вольфрама в сечении покрытия увеличивалась. На СЭМ изображении и его концентрационном профиле видно, что под слоем с карбидом вольфрама сохранился NiAl слой, полученный традиционным ЭИЛ (Рис. 1б, в). Его отличительной особенностью является повышенное содержание хрома из электрода (Табл. 1). Это указывает на двуслойную структуру покрытия. Средняя концентрация железа в покрытиях находилась в диапазоне от 10 до 22 ат.%. Согласно нашим предыдущим работам по осаждению металлокерамических WC-Ni-Al покрытий, концентрация железа в них была кратно выше от 27 до 58 ат.%, что приводило к более высокому содержанию фазы W_2C – от 20 до 30 об.% [3]. Таким образом, нанесение Ni-Al подслоя эффективно для снижения декарбидизации карбида вольфрама, осаждаемого вторым слоем, за счет снижения проникновения железа в покрытие из подложки.

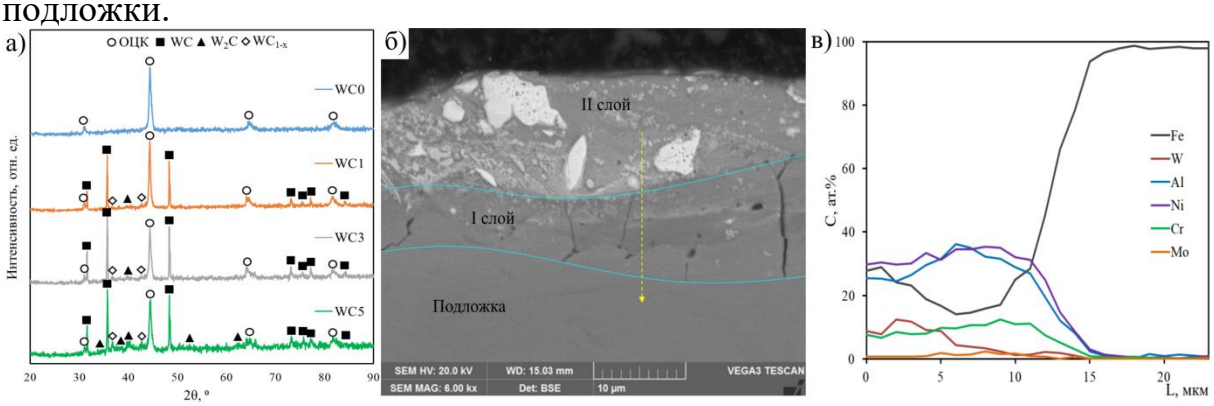


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа покрытий (а), СЭМ изображение поперечного сечения (б) и распределение металлов по высоте покрытия WC5 (в)

На рис. 2а показаны результаты 60 часов испытания образцов из стали 45 с покрытиями на циклическую жаростойкость при температуре 700 °С. показано, что применение WC–Ni–Al покрытий позволяет повысить жаростойкость стали 45 при 700 °С от 5,5 до 58 раз. Жаростойкость одно-

слойного Ni-Al покрытия была немного ниже по сравнению с двуслойным покрытием WC3. Двуслойные покрытия содержат карбид вольфрама, который обладает слабой жаростойкостью, но несмотря на это они показали сопоставимые защитные свойства от высокотемпературного окисления по сравнению с однослойным. Известно, что основными причинами привеса стальных образцов с жаростойкими покрытиями являются несплошности слоя и трещины в покрытии. Показано, что нанесение второго слоя WC-Ni-Al материала может способствовать сокращению несплошностей и трещин в покрытии.

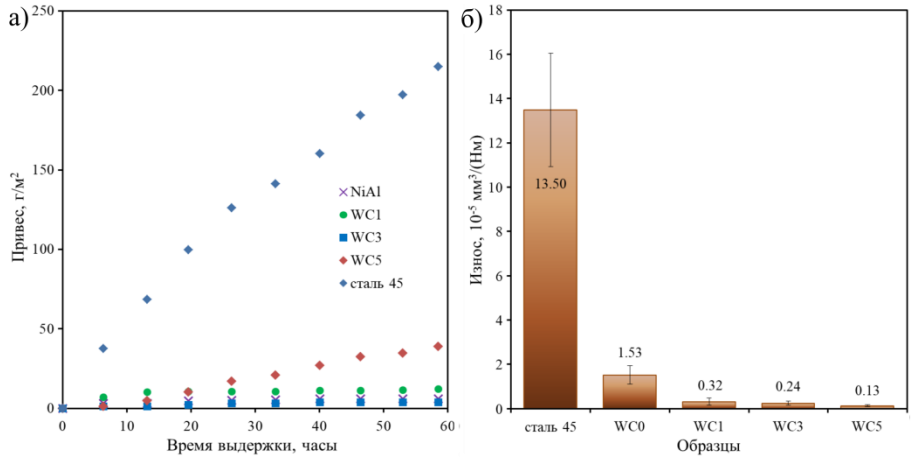


Рис. 2. Жаростойкость при температуре 700 °C (а) и износ (б) покрытий

С ростом времени нанесения карбида вольфрама поверх Ni–Al слоя износ покрытий монотонно снижался (Рис. 2б). Показано, что нанесение двуслойных покрытий позволяет повысить износостойкость стали 45 от 42 до 106 раз, что выше по сравнению с однослойными металлокерамическими WC-Fe–Ni–Al покрытиями [3]

Заключение. Нанесение второго слоя уменьшает концентрацию железа, вызывающего декарбидизацию карбида вольфрама, а также сокращает несплошности и сквозные трещины, обеспечивая повышенную износостойкость и жаростойкость.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках государственного задания (номер госрегистрации № 075-00399-26-00).*

Список литературы

1. Bull S. J., Jones A. M. Multilayer coatings for improved performance / S. J. Bull, A. M. Jones // Surface and Coatings Technology. – 1996. – Т. 78, № 1-3. . – С. 173-184. – DOI: 10.1016/0257-8972(94)02407-3.
2. Tarelnyk V. B. et al. Electrospark deposition of multilayer coatings / V. B. Tarelnyk // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2020. – Т. 59, №. 1. – С. 76-88. – DOI: 10.1007/s11106-020-00140-x.
3. Бурков А. А. и др. Влияние гранулометрии порошка карбида вольфрама на характеристики металлокерамических покрытий WC/Fe-Ni-Al / А. А. Бурков // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. – 2025. – Т. 27, №. 3. – С. 221-235. – DOI: 10.17212/1994-6309-2025-27.3-221-235. – EDN: UDGRAP

УДК 537.528+541.15

ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНЫЙ СИНТЕЗ ГИДРОКСИДА ЭРБИЯ

Иванов А.Н., канд. физ.-мат. наук, доц., ORCID 0000-0002-5207-7582,
Сунгурова А.В., канд. хим. наук, ORCID 0000-0002-2406-6165,
Куколь А.А., ORCID 0009-0000-0599-7143,
Суркова П.А., ORCID 0009-0005-3264-258X,
Панин В.Ю., ORCID 0009-0004-4774-0732
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
г. Иваново, РФ
aleksandra.sungurova@mail.ru, ivanovan@isuct.ru

Введение. Наноматериалы вызывают интерес ученых на протяжении последних двух десятилетий и спрос на них растет с каждым годом. Особое внимание уделяется гидроксидам и сложным оксидным соединениям редкоземельных металлов (РЗМ). Многие из них обладают эффективными сцинтилляционными свойствами и находят применение в различных областях науки и техники. Наиболее распространёнными методами получения гидроксидов РЗМ являются гидротермальное [1] и химическое осаждение [2]. Основные недостатки этих методов — повышенные температура (1000 °С и выше) и давление, длительное время (часы и десятки часов), а использование осадочных реагентов влияет на чистоту продукта. Проявляемые свойства соединений РЗМ могут сильно зависеть от размеров частиц, именно поэтому изучение свойств, структуры и нахождение новых методов синтеза нанодисперсных материалов актуально и вызывает большой интерес.

Целью настоящей работы было исследование процесса синтеза гидроксида эрбия при действии на водный раствор $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ разряда постоянного тока в воздухе. В отличие от других методов, плазменно-растворный синтез [3] не требует высоких температур, длительного времени или химических реагентов. Кальцинация полученного гидроксида даёт кристаллический оксид эрбия.

Основная часть. Для исследования использовали реактор (рис.1.), представляющий собой Н-образную стеклянную ячейку, плечи которой разделены целлофановой мембранной (рис.1) так, что раствор в одном из плечей ячейки являлся анодом, а второй – катодом. На титановые электроды, расположенные над поверхностью раствора на расстоянии 5 мм, прикладывалось напряжение, достаточное для электрического пробоя воздушных промежутков и поддержания стабильного тлеющего разряда. Ток разряда составлял от 40 до 80 мА. Микроструктуру поверхности синтезированного вещества изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ: Tescan Vega 3SBH, Чехия). Элементный состав

порошков определяли методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС: Aztec EDS, Oxford Instruments Ltd., Англия). Кристаллическая структура продуктов была охарактеризована с помощью рентгеновского анализа (порошковый дифрактометр D2 PHASER, Brucker, Германия) с использованием излучения Cu Kα с длиной волны 0,154 нм.

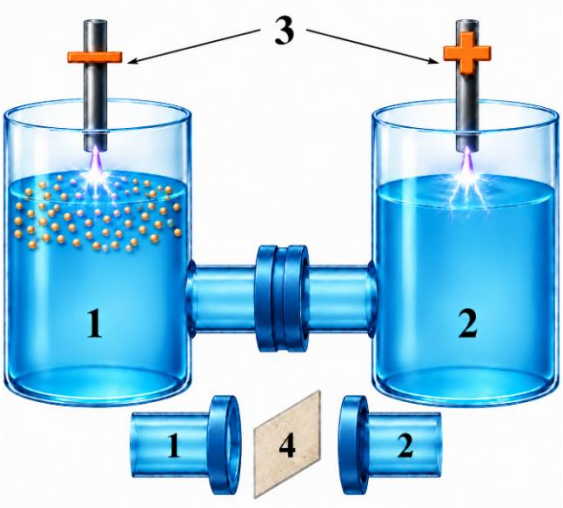


Рис.1. Схема экспериментальной установки. 1 – жидкий анод, 2 – жидкий катод, 3 – титановые электроды, 4 – целлофановая мембрана

После определённого времени воздействия разряда определялись концентрация ионов Er^{3+} и pH раствора. pH раствора измерялся с помощью анализатора качества воды PHT-028 (Келилонг, Китай), а концентрация ионов Er^{3+} определялась с помощью метода комплексонометрического титрования, описанного в [4]. Максимальное время горения разряда составляло 600 секунд.

По мере горения разряда в верхней части анодной ячейки формировался розовый коллоидный раствор. Этот цвет характерен для гидроксида эрбия. Со временем раствор терял агрегатную устойчивость, и оседал на дно ячейки. Полученное вещество сушили при 50°C в течение 24 часов и анализировали. Коллоидный раствор использовался для определения гидродинамических размеров частиц.

Результаты анализа показали, что после времени действия разряда 600 с., образованный коллоидный раствор состоял из двух фракций: одна фракция имела средний гидродинамический диаметр частиц (45,5±5,2) нм, а другая — (582±85) нм. Содержание первой фракции составляло (43±2) %, а во второй — (57±2) %. По-видимому, первая фракция в основном состоит из коллоидных частиц, а вторая фракция является результатом свертывания первичных частиц.

Элементный анализ полученного вещества показал, что его химическую формулу можно описать как $[Er_2(OH)_5](NO_3)\cdot 5H_2O$. Наиболее известными категориями таких веществ являются слоистые двойные гидроксиды. Что касается редкоземельных элементов, они имеют общую формулу

$[RE_2(OH)_{6-m}](A^{n-})_{m/n}$•xH2O (m = 1 или 2; An- — n-валентный анион). Эти вещества состоят из положительно заряженных слоев гидроксидов редкоземельных металлов и отрицательно заряженных межслоевых анионов. Изображение СЭМ полученного вещества (рис. 2) показывает, что действительно происходит образование агломератов в виде ламеллярных структур (слоев).

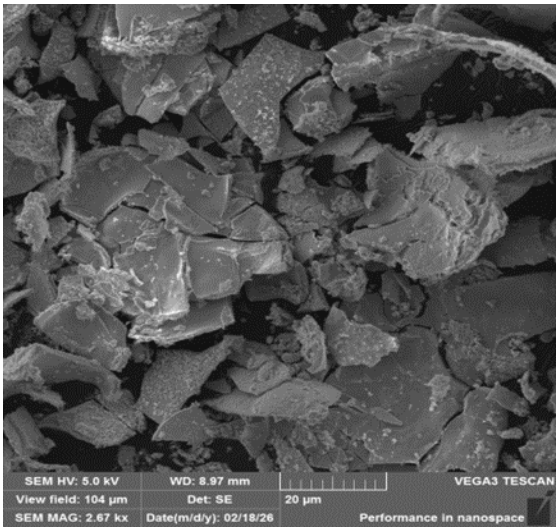


Рис. 2. Изображение СЭМ синтезированного вещества

Заключение. Таким образом, проведенное исследование демонстрирует возможность получения слоистых наноразмерных гидроксидов эрбия под воздействием плазмы разряда постоянного тока на водные растворы нитрата эрбия. В отличие от других традиционных методов синтеза, плазменно-растворный метод не требует химических реагентов, и сам процесс происходит за короткое время (~ 600 с.)

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках государственного задания на выполнение НИР (FZZW-2026-0005).*

Список литературы

1. Assaaoudi, H. Synthesis of erbium hydroxide microflowers and nanostructures in subcritical water / H. Assaaoudi, Z. Fang, I. S. Butler, J. A. Kozinski // Nanotechnology. – 2008. – Vol. 19, No. 18. – P. 185606. – DOI:10.1088/0957-4484/19/18/185606.
2. Dong, X. Preparation of Rare Earth Hydroxide and Oxide Nanoparticles by Precipitation Method / X. Dong, G. Hong // Journal of Materials Science and Technology. – 2005. – Vol. 21, no. 4. – P. 555–558.
3. Shutov, D. A. Synthesis of Zinc Oxide Powders in Plasma–Solution Systems / D. A. Shutov, V. V. Rybkin, A. N. Ivanov, K. V. Smirnova // High Energy Chemistry. — 2017. — Vol. 51, № 1. — P. 65–69. — DOI: 10.1134/S0018143917010118.
4. Рябчиков, Д. И. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия / Д. И. Рябчиков, В. А. Рябухин; Академия наук СССР, Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского. — Москва: Наука, 1966. — 380 с. — (Серия «Аналитическая химия элементов»). — Библиография: с. 328–378.

УДК 544.3-971.2+614.841.11

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ МЕДИ И ЕЕ ОКСИДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ТВЕРДОФАЗНОГО ОБМЕНА

Капитанчук Е.Ю., ORCID 0009-0007-9016-4058,
Шаповалов В.В., д-р хим. наук, проф., ORCID 0000-0001-8634-8929
ФГБНУ Научно-исследовательский институт «Реактивэлектрон», г. Донецк, РФ
iguana-igu@yandex.ru

Введение. Интерес к субмикронным и наноразмерным частицам меди обусловлен широким спектром их применения в различных областях: электрохимии, катализе, композиционных материалах, фармацевтике, средствах защиты растений, 3D-печати. Для получения малоразмерных частиц CuO применяются различные физические, химические и биологические методы. Так, например, обнаружено, что многие микроорганизмы, включая растения, водоросли, бактерии и грибы, способны синтезировать наночастицы меди. Экстракты, полученные из различных частей растений, содержат активные соединения, которые действуют как восстанавливающие и стабилизирующие агенты в процессах биовосстановления ионов металлов при получении новых микро- и наночастиц металлов. Установлены уникальные свойства наночастиц меди, проявляющиеся в противогрибковой, антибактериальной, противораковой активности. Перспективно использование каталитической активности частиц меди в процессах разложение токсичных красителей [1]. Универсальная природа наночастиц оксида меди сделала их незаменимым наноматериалом, используемым в наномедицине.

Цель. Разработать технологически эффективный метод получения микропорошков металлической меди.

Основная часть.

Новым развивающимся способом синтеза субмикро- и наноразмерных функциональных материалов является метод твердофазного обмена (SSM – solid-state metathesis). Оксидные соединения щелочных металлов обладают высокой эффективностью в реакциях твердофазного обмена так как способны реагировать с солями многих металлов [2, 3]. При этом процесс вследствие своей интенсивности и значительного теплового эффекта может протекать без использования внешнего источника тепла в самоподдерживающемся режиме. Однако такие пероксиды щелочных металлов являются достаточно дорогостоящими [4]. Поэтому в ряде случаев в качестве

доступных оксидных реагентов в реакциях SSM интерес представляют оксиды щелочноземельных металлов, в частности оксид кальция.

При нагреве смеси $CuCl_2$ с CaO, приготовленной путем смешения компонентов при молярном соотношении 1:1 в шаровой мельнице, при температуре 450 °C протекает твердофазная реакция обмена:

$$CuCl_2 + CaO \rightarrow CaCl_2 + CuO$$

Результаты седиментационного анализа продукта реакции после отделения $CaCl_2$ его растворением в воде представлены на рис. 1. Как видно преобладающими являются частицы оксида меди с диметром менее 1,8 мкм.

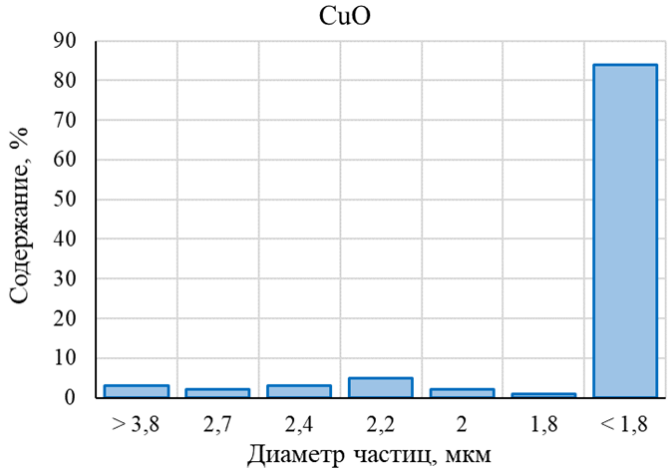


Рисунок 1. Распределение по размерам частиц оксида меди, полученного в результате взаимодействия в системе $CuCl_2$–CaO при 450°C

Размер частиц меди после восстановление полученного оксида меди водородом зависит от температуры реакции: при увеличении температуры происходит агломерация с образованием крупных частиц с размером более 11 мкм. При понижении температуры восстановления до 350°C большая доля частиц меди имеет размер около 200 нм (рис. 2).

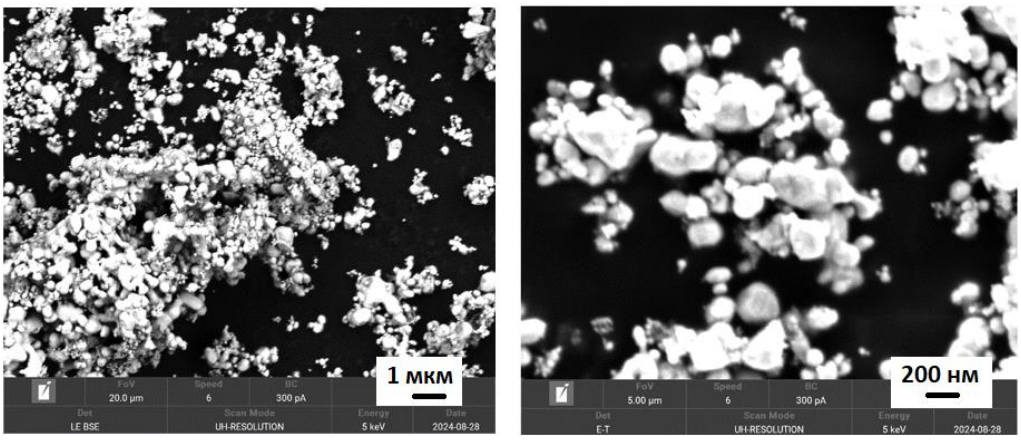


Рис. 2. Микрофотография растровой электронной микроскопии частиц металлической меди

Полученный восстановлением при 350°С порошок меди активен и при температуре более 150°С начинает интенсивно окисляться в воздушной среде (рис. 2). Для длительного хранения образцов, вследствие их высокой активности и развитой поверхности, для предотвращения окисления необходима защитная газообразная атмосфера в виде азота или аргона.

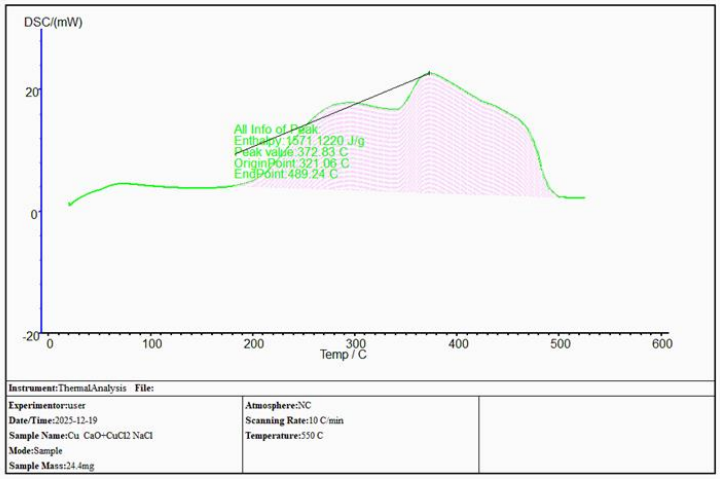


Рис. 3. Окисление микрочастиц Cu в воздушной атмосфере в условия дифференциальной сканирующей калориметрии

Заключение. Представленный метод синтеза является эффективным для получения нано- и микрочастиц металлической меди и ее оксида в производственных условиях.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках государственного задания (номер госрегистрации 123121500053-1).*

Список литературы

1. Chand Mali Suresh. Review on biogenic synthesis of copper nanoparticles and its potential applications / Chand Mali Suresh, Dhaka Anita, Sharma Sheetal, Trivedi Rohini // Inorg. Chem. Commun. – 2023. – 149. – P. 110-448. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110448
2. Berestovaya, A.A. Thermodynamic analysis of the combustion process in oxide and peroxide-salt systems / A.A. Berestovaya, V.V. Shapovalov // Theor. Found. Chem. Eng. – 2025. – Vol. 59. – No. 3. – P. 757–763. https://doi.org/10.1134/S0040579525602468
3. Shapovalov, V.V. Thermodynamics of spinel synthesis with 3*d*-metals by solid-phase exchange in oxide-salt systems / V.V. Shapovalov, A.A. Berestovaya, O.Y. Svetlakov, V.O. Gromenko // Rus. J. Inorg. Chem. – 2025. – V. 70. – № 12. – Pp. 1908 – 1915. https://doi.org/10.1134/S0036023625603964
4. Берестовая, А.А. Использование отходов пероксидных компонентов средств регенерации воздуха в технологии получения функциональных материалов / А.А. Берестовая, В.В. Шаповалов // Вестник Донецкого национального университета. Серия Г: Технические науки. – 2022. – № 3. – С. 57 – 64.

УДК 54.057 : 546.05: 546.08

СИНТЕЗ И МЕХАНИЗМЫ ТЕРМОЛИЗА ДЕКАВАНАДАТОВ В ИОННОЙ СИСТЕМЕ enH_2^{2+} - M^{2+} - $V_{10}O_{28}^{6-}$ - H^+

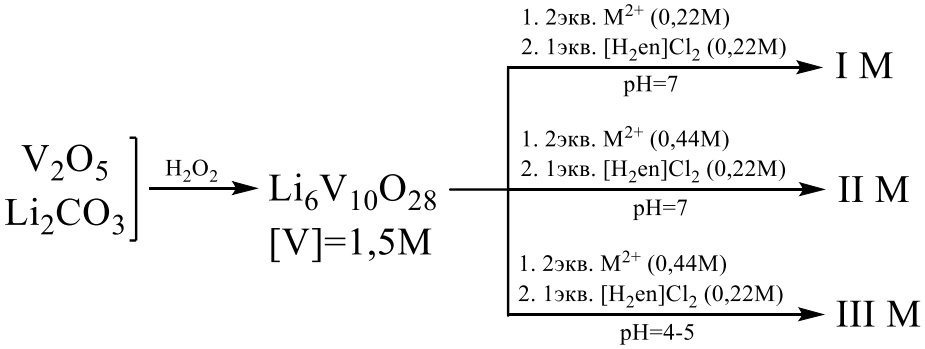
Лесин Д.А., ORCID 0009-0001-9893-4754,
ФГБОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, РФ
denl01@yandex.ru

Введение. Современный рынок литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) оценивается более чем в 100 млрд. долларов США. Одна из ключевых проблем в разработке современных ЛИА – подбор материала катода. Оксиды ванадия и ванадийсодержащие композиты демонстрируют высокую емкость по литию, а также высокую скорость диффузионных процессов. Для улучшения электронной проводимости и структурной стабильности из оксидных ванадиевых фаз делают композиты с углеродом.

Нами был предложен способ получения таких композитов термолизом прекурсоров – декаванадатов переходных металлов с органическими катионами, где роль карбонизатора выполнял уротропин (HMTA) [1].

В данной работе продолжается исследование процессов синтеза оксидных ванадиевых фаз из декаванадатных прекурсоров, но в качестве органического фрагмента был выбран ион этилендиаммония (enH_2^{2+}).

Основная часть. Взаимодействия в системе enH_2^{2+} - M^{2+} - $V_{10}O_{28}^{6-}$ - H^+ (M^{2+} = Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}) изучали при pH = 7, где в растворе преобладает форма $V_{10}O_{28}^{6-}$ и при pH = 4-5, где преобладающими являются формы моно- и дипротонированного декаванадат-иона. Синтез при pH = 7 исследовался при добавлении растворов M^{2+} разных концентраций 0.22 и 0.44 М. Осадки формировались только после добавления раствора enH_2^{2+}. Процессам соответствует схема:



Массовая доля ванадия в образцах определялась окислительно-восстановительным титрованием солью Мора в присутствии индикатора фенилантраниловой кислоты. Результаты титрований представлены в Таблице. Пикнометрические плотности поликристаллических образцов, определенные гидростатическим взвешиванием в гексане, находились в диапазоне 2.0-2.5 г/см^3. Потери массы образцов при прокаливании при 600 °C на воздухе (Δm) представлены в Таблице. На основании этих данных предло-

жены примерные составы продуктов. Методом ИК-спектроскопии показано, что все образцы содержат декаванадат-ион $V_{10}O_{28}^{6-}$. ИК-спектр соединения (I Ni) с предполагаемой формулой $[enH_2]NiH_2V_{10}O_{28}\cdot 17H_2O$ в сравнении с $[enH_2]Cl_2$ представлен на рис. 1.

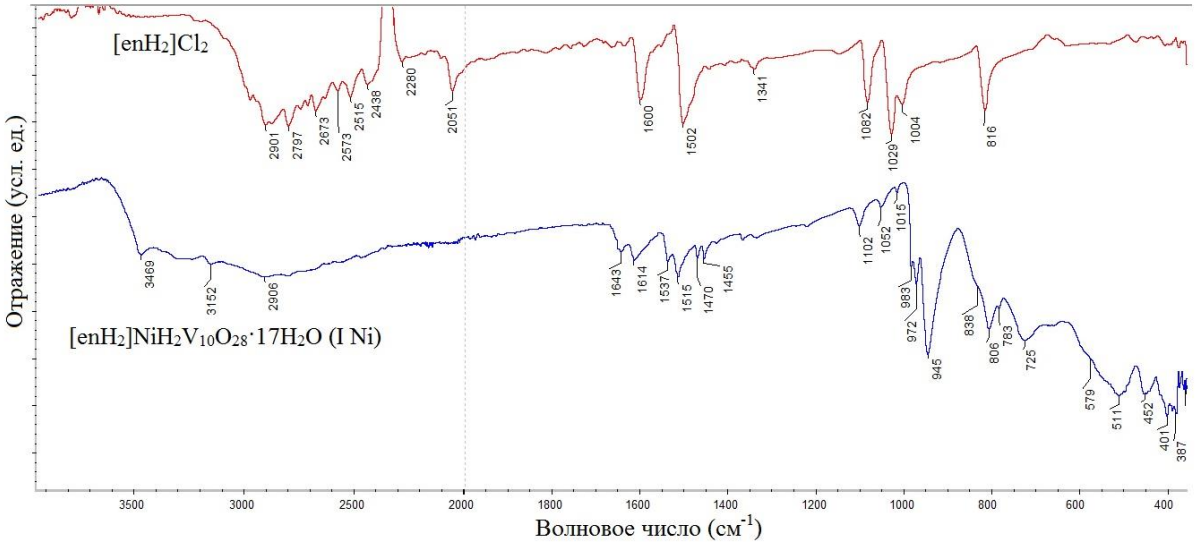


Рис.1. ИК-спектр $[enH_2]NiH_2V_{10}O_{28}\cdot 17H_2O$ (I Ni) в сравнении с $[enH_2]Cl_2$

Температуру перехода (T_σ, °C) диэлектрических поливанадатных фаз в полупроводниковые (V_2O_5, MV_2O_6) определяли в ячейке (-)Pt|образец|Pt(+) на воздухе по описанной ранее методике [1]. Найденные температуры представлены в Таблице.

Таблица

Анализ продуктов кристаллизации в системах enH_2^{2+} - M^{2+} - $V_{10}O_{28}^{6-}$ - H^+

№	Предполагаемая формула	Обнаружение M^{2+}	ωV, % (теор., %)	Δm, % (теор., %)	T_σ, °C
I Mn	Не найдена	обнаружен	40.61	29.03	-
II Mn	$[enH_2]Mn_2V_{10}O_{28}\cdot 18.5H_2O$	обнаружен	34.56 (34.82)	28.18 (28.13)	173
III Mn	$[enH_2]_2H_2V_{10}O_{28}\cdot 5H_2O$	не обнаружен	43.84 (43.40)	22.52 (22.53)	186
I Co	$[enH_2]Co_2V_{10}O_{28}\cdot 18H_2O$	обнаружен	35.20 (34.85)	27.33 (27.53)	-
II Co	$[enH_2]Co_2V_{10}O_{28}\cdot 19.5H_2O$	обнаружен	34.09 (34.22)	28.83 (28.85)	167
III Co	$[enH_2]Co_2V_{10}O_{28}\cdot 19.5H_2O$	обнаружен	34.12 (34.22)	28.80 (28.85)	172
I Ni	$[enH_2]NiH_2V_{10}O_{28}\cdot 17H_2O$	обнаружен	36.88 (36.74)	28.84 (28.97)	181
II Ni	$[enH_2]Ni_2V_{10}O_{28}\cdot 19.5H_2O$	обнаружен	34.23 (34.23)	28.81 (28.85)	172
III Ni	$[enH_2]_2H_2V_{10}O_{28}\cdot 8H_2O$	не обнаружен	41.28 (41.49)	25.61 (25.94)	181
I Zn	$[enH_2]ZnH_2V_{10}O_{28}\cdot 19H_2O$	обнаружен	35.50 (35.64)	30.54 (30.68)	-
II Zn	$[enH_2]Zn_2V_{10}O_{28}\cdot 19H_2O$	обнаружен	34.18 (34.13)	28.00 (28.17)	-
III Zn	$[enH_2]H_4V_{10}O_{28}\cdot 6H_2O$	не обнаружен	45.01 (45.02)	19.44 (19.64)	186
I Cd	$[enH_2]CdH_2V_{10}O_{28}\cdot 10H_2O$	обнаружен	38.11 (38.22)	21.47 (22.13)	-
II Cd	$[enH_2]Cd_2V_{10}O_{28}\cdot 13H_2O$	обнаружен	34.72 (34.45)	21.08 (21.11)	-
III Cd	$[enH_2]_2H_2V_{10}O_{28}\cdot 6H_2O$	не обнаружен	42.92 (42.74)	24.08 (23.70)	188

По данным РФА продукты (II M) с общей предполагаемой формулой $[enH_2]M_2V_{10}O_{28}\cdot nH_2O$ являются изоструктурными (рис. 2а), что также подтверждается близостью температур начала разложения. В то же время ди-

фрактограммы продуктов (I Ni) и (II Ni) имеют отличные профили (рис. 2б), что позволяет предположить их отличный структурных и химический состав, это отражено предложенными по результатам анализа формулами этих веществ. Вещества (III M) кроме (III Co) не содержат катионов M^{2+} и являются кислыми солями декаванадат-иона.

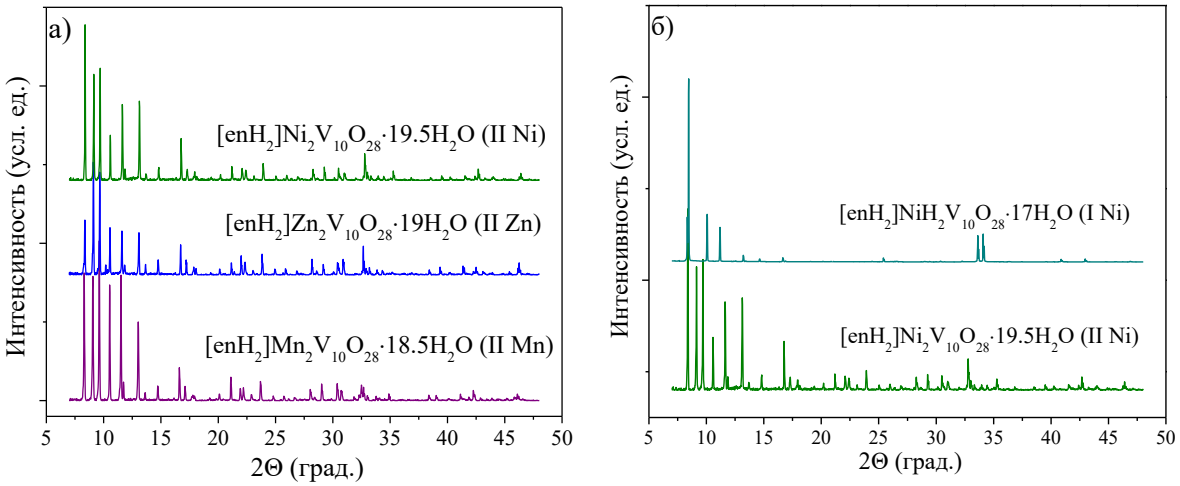


Рис.2. Дифрактограммы $[enH_2]M_2V_{10}O_{28}\cdot nH_2O$ (II M) (а); $[enH_2]Ni_2V_{10}O_{28}\cdot 19.5H_2O$ и $[enH_2]NiH_2V_{10}O_{28}\cdot 17H_2O$ (б)

Конечными продуктами термического разложения был V_2O_5 в случае образцов без катионов M^{2+} или стехиометрическая смесь $nV_2O_5+mMV_2O_6$ при наличии в составе двухвалентных катионов металлов.

Заключение. Проведена серия синтезов в системах enH_2^{2+} - M^{2+} - $V_{10}O_{28}^{6-}$ - H^+ (M^{2+} = Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}) при разных pH и разбавлениях. Установлено, что наиболее стабильно в изменяемых условиях выделяются продукты с M^{2+} = Co^{2+}, отличающиеся незначительно лишь по числу кристаллизационных молекул воды. Наименее стабильно выделяются продукты в системе с M^{2+} = Ni^{2+}, где при каждом наборе условий продукт имел разный состав. Установлено, что все выделенные декаванадаты имеют температуры разложения на воздухе порядка 170-190 °C. Интерес представляет изучение разложения данных фаз в инертных атмосферах. Также необходима расшифровка кристаллических структур для подтверждения предположенных формул.

Список литературы

1. Лесин, Д. А. Механизмы термолиза и новые материалы на основе органо-неорганических гибридных поливанадатов / Д. А. Лесин, А. Я. Голуб, О. В. Корякова, П. А. Слепухин. – Текст: электронный // XXXV Зимняя школа по химии твердого тела, посвященная 95-летию профессора В. М. Жуковского : материалы (Екатеринбург, 03–06 февраля 2026 г.). – Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2026. – С. 64–66. – ISBN 978-5-7996-4101-6. – URL: https://elar.urfu.ru/handle/10995/149109 (дата обращения: 04.10.2026).

УДК 546.284-325

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОБРАЗОВАНИЯ И ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОСАЖДЕНИЯ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ГЛИНОКИСЛОТНЫХ ОБРАБОТКАХ ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ ПЛАСТА

Лямина Н.В., ORCID 0009-0005-4611-7399,
Садомцева О.С., канд. хим. наук, доц., ORCID 0009-0004-0284-1679
ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет им.В.Н.Татищева»,
г. Астрахань, РФ
nadya.lyamina@list.ru, sadomtseva.olga@yandex.ru

В околоскважинной зоне пласта выделяют две области с изменённой проницаемостью: зону проникновения фильтрата и зону кольматации. Снижение забойного давления повышает дебит, но вместе с тем значительная депрессия на пласт способна спровоцировать ряд осложнений: выпадение солей в кристаллическую фазу, вынос фрагментов породы, отложение асфальтено-смолистых компонентов, а также возникновение турбулентности в потоке.

Фильтрация нефти идёт от границы дренирования к стволу скважины;
по мере приближения скорость потока растёт, а гидродинамическое сопротивление достигает максимума в призабойной зоне пласта (ПЗП).

Ухудшение проницаемости ПЗП создаёт барьер для притока флюида, снижая дебит или приёмистость нагнетательных скважин. Выбор метода воздействия требует анализа термодинамических условий, состава пород и флюидов, а также промыслового опыта.

Методы воздействия на призабойную зону принято классифицировать на физико-химические, механические, тепловые, волновые и комбинированные. Физико-химические технологии направлены на растворение различных видов загрязнений, устранение АСПО, а также подавление набухания глин. В качестве рабочих агентов используют кислотные составы, поверхностно-активные вещества и углеводородные растворители.

Цель кислотного воздействия – улучшение проницаемости призабойной зоны за счёт растворения загрязнений и формирования новых приточных каналов. СКО на основе HCl эффективны в карбонатных коллекторах: HCl реагирует с известняком и доломитом, образуя водорастворимые $CaCl_2$ и $MgCl_2$, но не взаимодействует с силикатными компонентами терригенных пород.

Оптимальная концентрация HCl – 10-15 %: при большей концентрации раствор становится вязким и плохо выходит из пор, при меньшей требуется увеличение объёма, что снижает эффективность [1].

В Западной Сибири СКО в чистом виде применяют ограниченно, наибольший эффект достигается в карбонатных коллекторах при первых обработках. С ростом числа СКО результативность падает, нередко становясь отрицательной. Причины: неоднородность пласта по проницаемости, водонасыщенности и минеральному составу.

Для большинства месторождений Западно-Сибирского региона, характеризующихся трудноизвлекаемыми запасами, более предпочтительным вариантом являются глинокислотные обработки (ГКО). Это связано с присутствием в коллекторах глинистого алюмосиликатного материала, пониженной проницаемостью и необходимостью непосредственного воздействия на минеральный скелет породы. Если в карбонатных породах кислота формирует систему новых каналов «червоточин», то при обработке песчаных коллекторов основной целью становится растворение минеральных компонентов и загрязнений, лимитирующих проницаемость прискважинной зоны [2].

Взаимодействие плавиковой кислоты с кварцевым компонентом песчаника описывается уравнениями:

$SiO_2 + 4HF = 2H_2O + SiF_4$

Образующийся тетрафторид кремния SiF_4 реагирует с водой:

$3SiF_4 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 2H_2SiF_6$

Кремнефтористоводородная кислота H_2SiF_6 устойчива в растворе, тогда как кремниевая кислота $Si(OH)_4$ при уменьшении кислотности среды приобретает способность к гелеобразованию, формируя студневидную массу, которая закупоривает поровое пространство пласта. Для предотвращения этого процесса плавиковую кислоту используют только в сочетании с соляной, что позволяет удерживать кремниевую кислоту в растворённом виде [3].

В результате взаимодействия плавиковой кислоты с такими породообразующими минералами песчаника, как полевые шпаты, кремнистые сланцы, слюда и глинистые включения, помимо аниона гексафторсиликата формируются также комплексные фторидные соединения алюминия: AlF^{2+}, AlF_3, AlF_{4-}, AlF_5^{2-}, AlF_6^{3-}.

Уравнение химической реакции HF с каолином следующее:

$Al_2O_3 \times 2SiO_2 \times 2H_2O + 14HF = 2AlF_3 + 2SiF_4 + 9H_2O$

$CaCO_3 + 2HF = CaF_2\downarrow + CO_2 + H_2O$

Указанная реакция характеризуется высокой скоростью протекания и во многом определяет эффективность обработки пород, содержащих глинистый материал. Кислотные обработки матрицы коллектора направлены на предупреждение формирования подобных соединений и минимизацию риска выпадения осадков [4]. Помимо этого, снижение проницаемости ПЗП может быть вызвано образованием хлопьевидного фторида кальция CaF_2, формирующегося в результате взаимодействия плавиковой кислоты с карбонатными включениями песчаников:

$CaCO_3 + 2HF = CaF_2 \downarrow + CO_2 + H_2O$

В результате реакции образуется нерастворимый хлопьевидный осадок CaF_2, поэтому обработка карбонатных пород плавиковой кислотой недопустима. Чтобы избежать осаждения фторида кальция, проводят предварительную промывку HCl, удаляющую карбонаты до закачки HF. Процесс растворения алюмосиликатов фтористоводородной кислотой описывается уравнением:

$H_4 Al_2Si_2O_9 + 14HF = 2AlF_3 + 2SiF_4 + 9H_2O$

Образующийся AlF_3 остаётся в растворе, а SiF_4 подвергается гидролизу, приводящему к образованию кремниевой кислоты. Кинетика взаимодействия HF с зернистым кварцем характеризуется весьма низкой скоростью, в то время как реакция с алюмосиликатом $H_4Al_2Si_2O_9$ протекает значительно быстрее, хотя и медленнее, чем HCl с карбонатами.

Предварительная закачка HCl растворяет карбонатные включения, исключая осаждение CaF_2 и иных фторидов при последующей закачке HF. Основная доля плавиковой кислоты при этом сохраняется для воздействия на глины, аргиллиты, слюды и силикаты. Декарбонизация также поддерживает нужную кислотность среды, препятствуя гелеобразованию кремниевой кислоты и закупорке пор. В связи с этим применяют двухстадийную обработку: сначала в ПЗС закачивают раствор HCl (обычно 12–15 %), затем - глинокислоту.

Список литературы

1. Калинин, В. Ф. Физико-химические основы и технологические особенности реализации потенциальной продуктивности скважин методом кислотной обработки терригенных коллекторов / В. Ф. Калинин // Недра Поволжья и Прикаспия. – 2022. – № 107. – С. 35–57.
2. Калинин, В. Ф. Литолого-физические критерии оптимизации технологии глинокислотной обработки терригенных коллекторов / В. Ф. Калинин // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Науки о Земле. – 2007. – Т. 7, № 1. – С. 67–74.
3. Ковалева, Г. А. Обработка призабойной зоны пласта глинокислотным материалом / Г. А. Ковалева, Д. В. Ефремов // Ашировские чтения. – 2021. – Т. 1, № 1(13). – С. 267–272.
4. Роднова, В. Ю. Закономерности гелеобразования концентрированного золя кремниевой кислоты в присутствии солей щелочных металлов и сухих органических кислот / В. Ю. Роднова, В. И. Ноздря, Н. Н. Ефимов // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : тезисы докладов в пяти томах, Екатеринбург, 26–30 сентября 2016 года / Уральское отделение Российской академии наук. Том 2b. – Екатеринбург: Уральское отделение РАН, 2016. – С. 358.

УДК 504.064.43

СЕЛЕКТИВНОЕ УДАЛЕНИЕ СВИНЦА ИЗ ПРОМЫВНЫХ РАСТВОРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА СТАДИЯХ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ СВИНЦОВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Рипная М.М., ORCID 0000-0001-9681-9923,
Сердюк А.И., д-р хим. наук, проф.
ФГБОУ ВО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры» – филиал ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет», г. Макеевка, ДНР, РФ
yalalova-rita@mail.ru

Введение. Обеспечение экологической безопасности гальванических производств через эффективную очистку сточных вод и минимизацию отходов остается приоритетной задачей промышленности. Сброс сточных вод, содержащих токсичные соли тяжелых металлов в концентрациях, кратно превышающих предельно-допустимые концентрации, наносит серьезный ущерб нашей экосистеме [1].

В процессе переработки отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов образуются промывочные воды, содержащие соединения свинца. В настоящее время наиболее распространены химические методы очистки, сущность которых заключается в переводе растворимых в воде веществ в нерастворимые при добавлении различных реагентов (гидроксидов металлов, их карбонатов и сульфидов) с последующим отделением их от воды в виде осадков [2].

Сообщается [3], что осажденные сульфиды тяжелых металлов легко отделяются от воды. Из полученных осадков известными способами получают металлы, которые повторно используют в производстве. Однако не ясно, какое избыточное количество реагентов необходимо вводить в сточную воду для полного осаждения солей свинца из раствора.

Основная часть. В работе [4] сказано, что для наименьшей концентрации солей свинца в растворе необходимо поддерживать значение pH раствора близкое к 9. Для получения такого значения pH использовали кислотно-основное титрование электролита, содержащего борфтористоводородную кислоту и ее свинцовую соль 0,05 - 0,3 н раствором гидроксидом натрия в присутствии индикатора фенолфталеина с pH перехода окраски в интервале 8,2-9,8. Измерения проводили фотоколориметрическим методом, основанном на взаимодействии иона свинца с сульфарсазеном с образованием комплексного соединения, окрашенного в желто-оранжевый цвет [5].

Отмечено, что с уменьшением концентрации электролита, увеличивается избыток щелочи, который необходим для достижения такого значе-

ния pH с целью предотвращения гидролиза солей. Изучили зависимость избытка щелочи для титрования от концентрации кислоты и свинцовой соли в электролите (табл.1).

Таблица 1

Зависимость превышения объема NaOH, потраченного на нейтрализацию, от суммарной исходной концентрации борфтористоводородной кислоты и ее свинцовой соли в растворе

$\Sigma(C_{HBF4} + C_{Pb(BF4)2})$, С, г/л	$\ell g\Sigma(C_{HBF4} + C_{Pb(BF4)2})$, С, г/л	ℓg ($\Delta V/V$)	$\Delta V/V$
0,47	-0,33	0,67	4,7
0,54	-0,27	0,60	4,0
0,93	-0,03	0,47	2,9
1,91	0,28	0,28	1,9
3,45	0,54	0,23	1,7

Показано, что эта зависимость выравнивается в двойных логарифмических координатах и описывается уравнением с хорошим коэффициентом корреляции (R^2) равным 0,97 (рис.1):

$$\frac{\Delta V}{V} = 10^{(-0{,}51 \times \boldsymbol{lg}\, C_1 + 0{,}47)} \qquad (1)$$

где V- объем раствора NaOH, который необходим для нейтрализации HBF_4 и $Pb(BF_4)_2$;

ΔV – разница между фактическим объемом раствора NaOH, израсходованного на нейтрализацию кислоты и свинцовой соли.

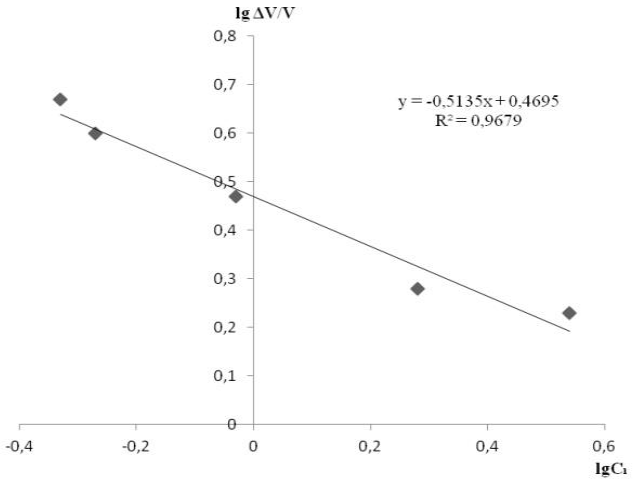


Рис. 1. Зависимость избытка щелочи для титрования от концентрации кислоты и свинцовой соли в электролите

Стоит отметить, что остаточная концентрация соли свинца в растворе после осаждения и фильтрования составляет 1,4 мг/л. Поэтому для осаждения из раствора солей свинца следует использовать сульфид натрия с учетом избытка осадителя.

Заключение. В работе рассчитали избыток реагента, который нужно вводить в раствор для полного осаждения соли свинца в зависимости от концентрации соли свинца в растворе. Показано, что избыток едкого натра для очистки от солей свинца в зависимости от концентрации соли свинца изменяется от 1,7 до 9,6 раза.

Список литературы

1. Чернявина, В. В. Основы получения металлических и других покрытий : учебное пособие / В. В. Чернявина. — Ростов-на-Дону, Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2025. — 77 с. — ISBN 978-5-9275-4952-8. — Текст : электронный // Образовательная платформа IPR CMAPT : [сайт]. — URL: https://www.iprbookshop.ru/books/155373/details (дата обращения: 04.09.2026). — Режим доступа: для авторизир. пользователей.
2. Карманов, А. П. Технологии очистки сточных вод : учебное пособие / А. П. Карманов, И. Н. Полина. — 3-е изд. — Москва, Вологда : Инфра-Инженерия, 2025. — 212 с. — ISBN 978-5-9729-2489-9. — Текст : электронный // Образовательная платформа IPR CMAPT : [сайт]. — URL: https://www.iprbookshop.ru/books/154725/details (дата обращения: 16.08.2026). — Режим доступа: для авторизир. пользователей.
3. Ахмадуллина, Ф. Ю. Реагентная очистка сточных вод от тяжелых металлов. Теоретические основы, материальные расчеты : учебное пособие / Ф. Ю. Ахмадуллина, Л. А. Федотова, Р. К. Закиров. — Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2016. — 92 с. — ISBN 978-5-7882-1819-9. — Текст : электронный // Образовательная платформа IPR CMAPT : [сайт]. — URL: https://www.iprbookshop.ru/books/62263/details (дата обращения: 13.07.2026). — Режим доступа: для авторизир. пользователей.
4. Рипная, М.М. Сравнительная характеристика существующих технологий переработки свинецсодержащих аккумуляторных батарей / М. М. Рипная, А. И. Сердюк – Текст: непосредственный // Современное строительство и архитектура. Энергосберегающие технологии : материалы XV Международной научно-практической конференции , г. Бендеры, 30 ноября 2023 г. [Электронный ресурс] / ГОУ «Приднестровский государственный университет им. Т. Г. Шевченко» ; Бендерский политехнический филиал / редакционная коллегия : С. С. Иванова [и др.]. – Тирасполь–Бендеры : Изд-во Приднестр. ун-та, 2024. – С.259-261.
5. МУ 2013-79 Методические указания на фотометрическое определение свинца и его соединений в воздухе. М.: Минздрав СССР, Москва,1979. – 25 с.

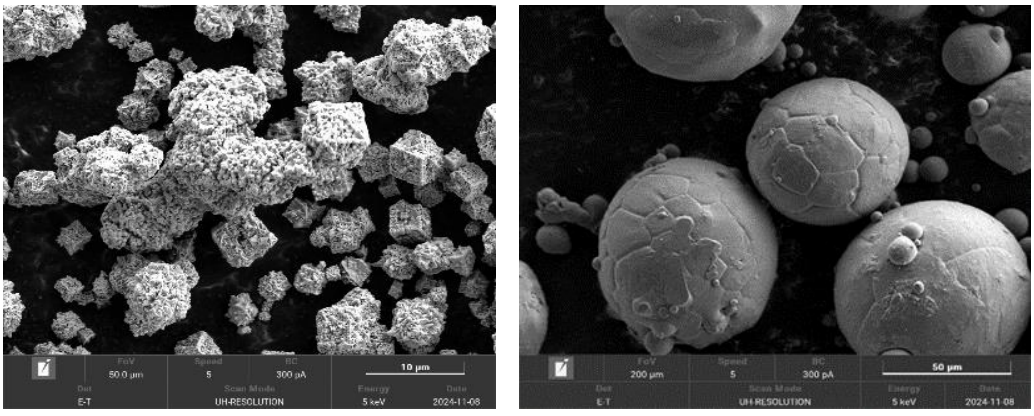
УДК 621.923

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ФИЛЬТРОЭЛЕМЕНТОВ

Садовая И.В., канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ORCID 0000-0001-6976-3290,
Алехов Ю.А., ORCID 0009-0007-5859-4939,
ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон», г. Донецк, РФ
sadovaya@bk.ru

Введение. Фильтровальные материалы, которые используются для отделения твердых частиц от жидкостей и газов, находят широкое применение в различных областях промышленности. В связи с этим к ним предъявляются высокие требования по задерживающей и пропускной способности, термо- и химической стойкости. Использование фильтров на основе металлокерамики отвечает требованиям по всем таким показателям. Металлокерамические фильтры лучше задерживают мелкие частицы, чем металлические сетки и фильтровальные ткани, благодаря волнообразному и многослойному размещению лабиринтных пор в теле фильтрующего элемента. Они выдерживают более высокое давление и колебания температуры по сравнению с керамическими. Вместе с тем металлокерамические фильтры более прочны и эластичны, обладают достаточным электросопротивлением для предотвращения образования в процессе фильтрации электростатических зарядов.

Основная часть. В качестве исходного сырья для получения металлокерамических фильтроэлементов служили мелкодисперсные порошки никеля карбонильного марки ПНК с размерами частиц до 10 мкм (рис. 1 (а)) и алюминия марки ПА-ВЧ с размерами частиц до 56 мкм (рис. 1 (б)). Содержание основного вещества везде составляло не менее 99,9 масс.%. Химический состав шихты: 87 масс.% Ni и 13 масс.% Al.



(а) (б)

Рис. 1. Микрофотографии мелкодисперсного порошка карбонильного никеля марки ПНК с размерами частиц до 10 мкм (а) и мелкодисперсного порошка алюминия марки ПА-ВЧ с размером частиц до 56 мкм (б)

Металлокерамические фильтроэлементы Ni-Al системы получали оригинальным СВС методом в поле центробежных сил на созданной лабораторной установке по разработанной методике процесса синтеза [1].

Для установления количества и идентификации фаз полученных фильтроэлементов, исследуемые образцы подвергали рентгенофазовому анализу. Результат анализа представлен на рис. 2.

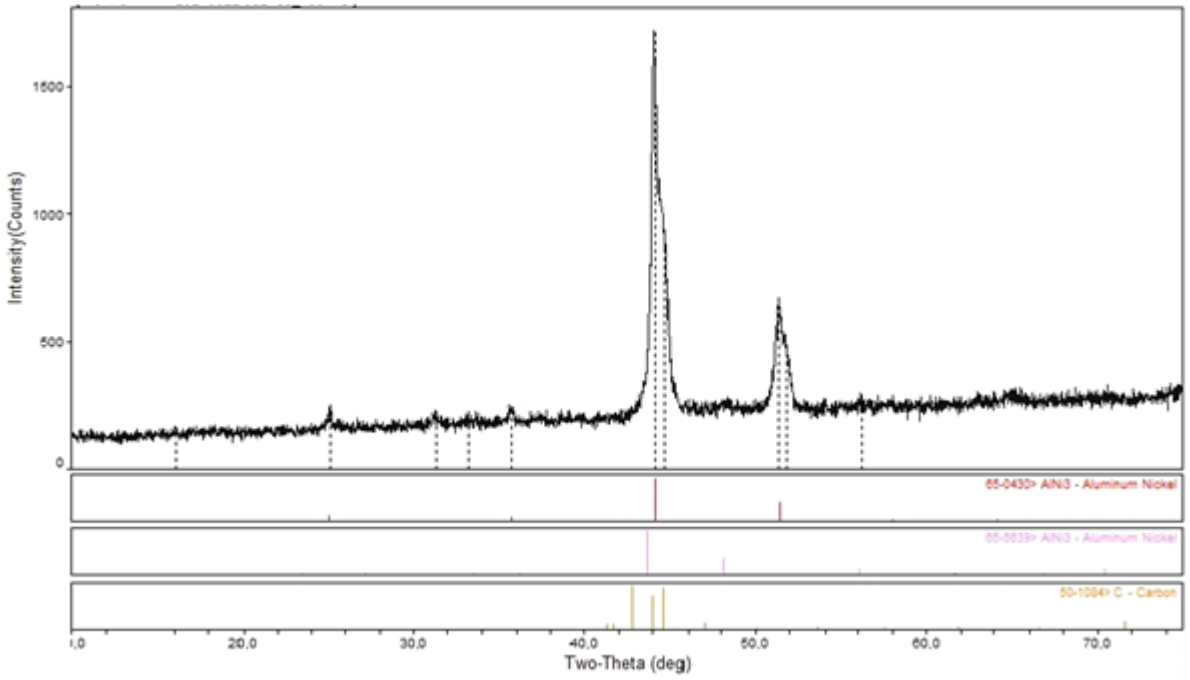


Рис. 2. Рентгенограмма образца системы Ni-Al

Рентгенограмма образца системы Ni-Al (рис. 2), свидетельствует об образовании однофазного продукта Ni_3Al по составу, совпадающим с заданным в исходной порошковой экзосмеси. Это свидетельствует о полноте протекания реакции синтеза. Можно сказать, что условия процесса СВС (развиваемая в результате экзотермической реакции высокая температура) и достаточная продолжительность пребывания экзосмеси в зоне высокой температуры обеспечивают 100%-ное протекание реакции.

Заключение. Таким образом, благодаря методу СВС удалось получить однофазный продукт Ni_3Al, что свидетельствует о полноте протекания реакции синтеза.

Список литературы

1. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез фильтроэлементов в системе Ni – Al в поле центробежных сил / И.В. Садовая, Ю.А. Алехов, Ф.Н. Сагдеева, А.В. Кара // Неорганические материалы. – 2025. – Т. 61, № 7-8. – С. 508-514. – DOI: 10.7868/S3034558825040159. – EDN: GRNWNI.

УДК 544.452+54.057

ПОЛУЧЕНИЕ СУБМИКРОННЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ И МЕТАЛЛОВ Ni, Co МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОГО ОБМЕНА

СветлаковО.Ю., ORCID 0009-0003-6351-3751
Громенко В.О., ORCID0009-0002-8629-104X
ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон», г. Донецк, РФ
Nkam77@mail.ru, vika_gromenko@mail.ru

Введение. Широкое применение порошкообразных оксидных и металлических материалов на основе Ni и Co сочетается с их интенсивным изучением как в целях выявления новых свойств, так и с разработкой новых методов их синтеза. К никель- и кобальтсодержащим порошкам относятся металлические Ni и Co, их сплавы (Ni–Co), оксиды (NiO, Ni_2O_3, CoO, Co_3O_4, Co_2O_3) и композиты на их основе. Они востребованы в катализе, химических источниках тока (никель-кадмиевых, никель-металлгидридных и литий-ионных аккумуляторах с Ni- и Co-содержащими катодами), суперконденсаторах, сенсорах, магнитных материалах, порошковой металлургии, защитных покрытиях, пигментах и биомедицинских приложениях. Порошкообразный никель используется для синтеза интерметаллидов обладающих жаропрочными и низкокоррозийными свойствами [1]. Особое внимание уделяется размерным эффектам при переходе Ni, Co и их оксидов к наноразмерному состоянию. Такие системы проявляют необычные магнитные, оптические, каталитические и электрохимические свойства, отличающиеся от свойств объёмных аналогов. В настоящее время значительный интерес представляет использование металлических порошков для 3D-печати. Послойным выращиванием (**Selective Laser Melting**, SLM) изготавливают изделия со сложной геометрией и высокими качественными характеристиками имеющими в своем составе элементы, не получаемые традиционными способами обработки.

Целью работы является получение порошков кобальта и никеля, а также их оксидов с помощью метода твердофазного обмена между хлоридами соответствующих металлов и оксидом кальция.

Основная часть. Получение никеля и его оксида. Взаимодействие $NiCl_2$ с CaO начинается после 300°C и протекает с малой интенсивностью процесса. Нагрев при температуре 450°C эквимолярной смеси $NiCl_2$–CaO, приготовленной совместным измельчением реагентов в шаровой мельнице, позволяет получить частицы оксида никеля с преимущественным размером меньше 1.6 мкм (рис. 1). При восстановлении полученного оксида водоро-

дом большая часть частиц образующегося никеля сохраняет примерно тот же размер частиц, что и исходный размер частиц его оксида (рис. 1)

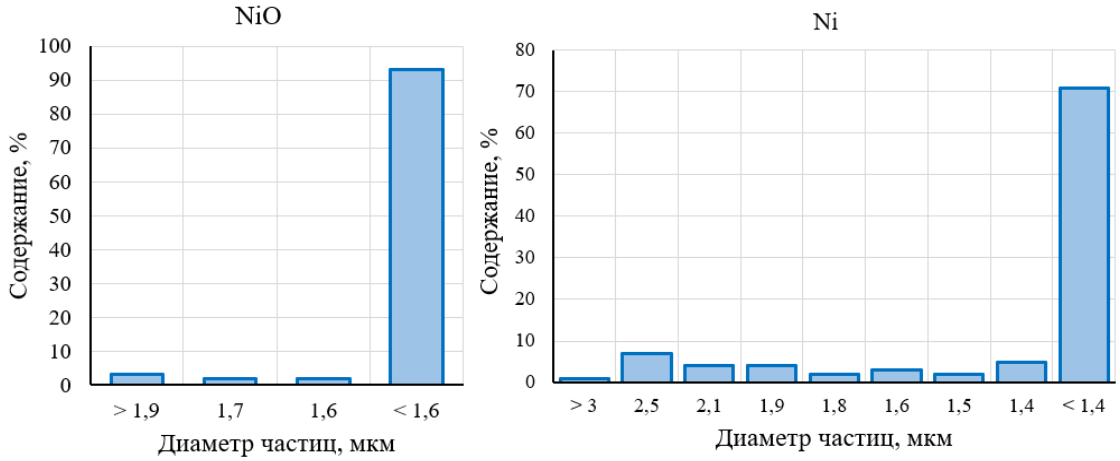


Рис. 1. Распределение размера частиц оксида никеля и никеля, полученного восстановлением NiO водородом при 450°C

Получение кобальта и его оксида. В условиях ДТА взаимодействие между CaO и $CoCl_2$ начинается после 300°C с растянутым экзотермическим эффектом до температуры 400°C. В результате обменной реакции в эквимолярной смеси CaO и $CoCl_2$ в воздушной среде образуется оксид Co_3O_4. Согласно седиментационному анализу ~85% частиц оксида Co_3O_4 имеют размер меньше 2.7 мкм (рис. 2).

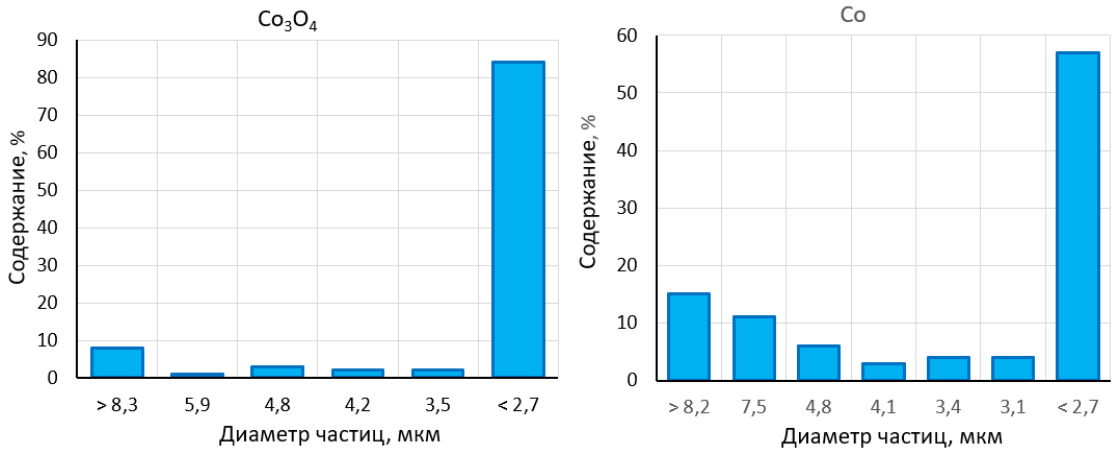


Рис. 2. Распределение размера частиц оксида кобальта и кобальта, полученного восстановлением Co_3O_4 водородом при 450°C

Как было установлено в [2], ионы лития и натрия разупорядочивают кристаллическую решетку CaO, проникая в ее междоузельное пространство. Нами установлено влияние NaCl, LiCl, а также $LiNO_3$ на процесс твердофазного обмена в системах $NiCl_2$–CaO и $CoCl_2$–CaO и размеры частиц образующихся оксидов кобальта и никеля и соответствующих оксидов. В присутствии NaCl, LiCl образуются хорошо структурированные ча-

стицы (рис. 3) оксидов кобальта и никеля и соответствующих металлов. Как видно частицы металла сохранили симметрию оксида, но оказались пронизаны каналами выхода водяного пара. В присутствии $LiNO_3$ образуются хуже структурированные частицы меньших размеров.

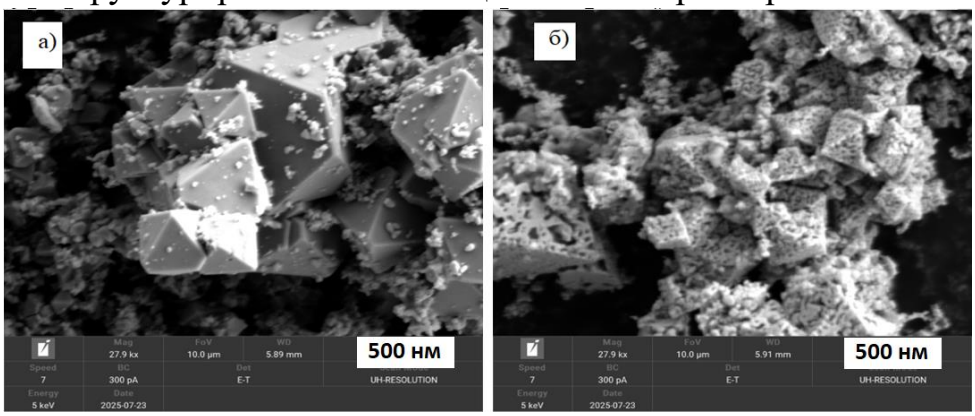


Рис. 3. Микрофотографии оксида кобальта Co_3O_4 (а) и металлического кобальта (б) после восстановлением водородом Co_3O_4. Активатор NaCl

Получаемые порошки металлов обладают высокой активностью и начинают интенсивно окислятся на воздухе. Образцы металлического кобальта часто при извлечении из реактора и соприкосновении с воздухом воспламеняются.

Заключение. Твердофазный обмен между хлоридами Co, Ni и оксидом кальция является эффективным способом получения микропорошков оксидов и соответствующих металлов. Технологически процесс прост и эффективен, поскольку требует минимальное количество оборудования и простых операций.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились при финансовой поддержкеМинобрнауки в рамках государственного задания ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон (номер госрегистрации 126012215939-1).*

Список литературы

1. Садовая, И.В. Математическая модель процесса синтеза интерметаллидов в системе Ni–Al. / И.В. Садовая, В.В. Шаповалов, Ю.А. Алехов, В.В. Афанасьев // Вестник Тверского гос-го ун-та. Серия: Химия. – 2024. – №2(56). С. 26–33. – DOI 10.26456/vtchem2024.2.3.
2. Куликовская, О.В. Термически активированные процессы в поликристаллических образцах нитратов натрия, калия, рубидия, цезия и галогенидов лития / О.В. Куликовская, В.В. Шаповалов, В.И. Ванин // Научные труды ДонНТУ. Серия: Химия и химическая технология. – 2011. – Вып. 17(187). – С. 64–70.

УДК 536.46 + 621.762

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ПИГМЕНТОВ ШПИНЕЛЬНОГО ТИПА В СИСТЕМЕ $SnSO_4$-$CoSO_4$-Na_2O_2

Светлаков О.Ю., ORCID 0009-0003-6351-3751,
Шавшина А.Н., ORCID 0009-0005-0400-9816,
Громенко В.О., ORCID 0009-0002-8629-104X
ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон», г. Донецк, РФ
nkam77@mail.ru, laboratoriaotskm@mail.ru, vika_gromenko@mail.ru

Введение. Основная задача при изготовлении керамических красок является синтез пигментов, не изменяющих цветовые характеристики при высоких температурах, а также не растворяющихся в высокотемпературном глазурном расплаве. Основой при производстве таких красок служат термостойкие пигменты в виде окрашенных тугоплавких оксидов металлов и их сочетаний – алюминатов и силикатов типа шпинелей, гранатов, твердых растворов типа и прочих соединений [1].

Пигменты шпинельного типа используется для декорирования керамических изделий, окраски эмалей, полимерных материалов, в также лакокрасочной промышленности. Основные требования, предъявляемые к ним: устойчивость к высоким температурам; химическая стойкость (воздействие кислот и щелочей); влаго- и светоусточивость.

Основными способы получения пигментов – золь-гель и керамический, которые имеют ряд недостатков: длительное время синтеза, большие энергозатраты. Метод СВ-синтеза представляет собой большой интерес ввиду удешевления процесса за счет использования химической энергии самой системы. Добавление различных катионов в структуру шпинелей оказывает влияние на оттенок: красный и розовый (Cr^{3+}); оранжево-жёлтый (Fe^{3+}), голубой и фиолетовый (Fe^{2+}); тёмно-синий (Fe^{2+}, Co^{2+}); зеленый (Ni^{2+}) [2].

Целью работы является самораспространяющийся высокотемпературный синтез пигментов шпинельного типа в системе $SnSO_4$-$CoSO_4$-Na_2O_2.

Основная часть. Предполагается, что в результате СВС образуется $CoSn_2O_4$ (станнат кобальта) – это соединение, которое входит в состав пигмента сине - зеленого пигмента – церулеума, который используется в качестве художественных красок, в росписи фарфора и стекольной промышленности.

В качестве реагентов использовали сульфаты олова, алюминия и пероксид натрия.

Степень сушки порошков, температуру начала взаимодействия между компонентами системы контролировали на установке для термограви-

метрического (ТГ) и дифференциально-термического анализа (ДТА). На рисунке 1 показано начало взаимодействия в системе $CoSO_4$ - $SnSO_4$ - Na_2O_2 на кривой ДТА при 260 °С в виде экзотермического пика, указывающего на выделение тепла (черная линия – расчетное значение ДТА, красная линия – фактическое взаимодействие).

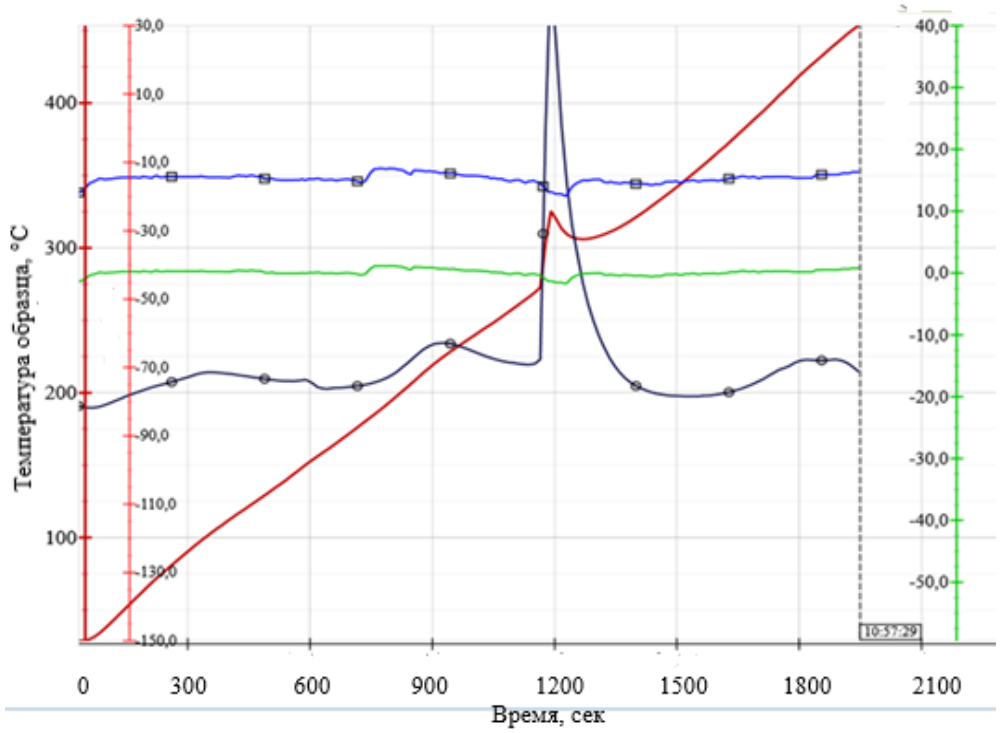


Рис. 1. Термограмма смеси $CoSO_4 + SnSO_4 + Na_2O_2$

Помол безводных сульфатов с Na_2O_2 проводили по ранее отработанной методике [3]. Из смеси порошков прессовали таблетку диаметром 23 мм, высотой ~ 16 мм на электрогидравлическом прессе.

Реализацию СВ-синтеза, определение скорости и температуры горения таблетки проводили на установке для измерения скорости горения. Высота таблетки - 16 мм, скорость горения образца - 56,4 мм/мин, температура горения - 944,5 °С.

Данные исследования показали, что существует четкая зависимость между температурным режимом и цветовой гаммой (рис.2). Повышение температуры до 950-1100 °С приводит к формированию более насыщенных сине-зеленых, что обусловлено диффузией ионов кобальта, что подтверждается литературными данными [4].



СВС 950 °С 1100 °С

Рис. 2. Внешний вид образцов, прокаленных при разной температуре

Заключение. Повышение температуры прокаливания оказывает влияние на цветовые характеристики полученных образцов в системе $SnSO_4$-$CoSO_4$-Na_2O_2: приводит к образованию более насыщенного сине-зеленого цвета.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках государственного задания ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон» (номер госрегистрации 1023110100083-4).*

Список литературы

1. Чапская А.Ю., В.М. Неволин Исследование возможности использования отхода СВД-катализатора сернокислотного производства в качестве основы для керамических пигментов. // Материалы Международной научной конференции "Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий". Томск, 2003.
2. Knyazev A.V., Maczka M., Smirnova N.N., Knyazeva S.S., Chernorukov N.G., Ptak M., Shushunov A.N. // Thermochimica Acta. 2014. V.593. P.58-64.
3. О.Ю. Светлаков, А.Н. Шавшина, В.О. Громенко, В.В. Моряков, С. Боднарюк ПОЛУЧЕНИЕ ШПИНЕЛИ $MgAl_2O_4$ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА / Инновационные перспективы Донбасса, г. Донецк, 26-28 мая 2026 г. – Донецк: ДонНТУ, 2026, Перспективные направления развития экологии и химической технологии, с. 98-102.
4. I.S. Ahmed, S.A. Shama, M.M. Moustafa, H.A. Dessouki, A.A. Ali, Synthesis and spectral characterization of $Co_xMg_{1-x}Al_2O_4$ as new nano-coloring agent of ceramic pigment / Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2009, V. 74, №. 3. P. 665-672.

УДК 549.761 + 553.685

ВЛИЯНИЕ СОЛЕВЫХ ВЫЦВЕТОВ ТЕРМОАНОМАЛИЙ НА СОСТАВ ВОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Сергеева А.В.[1], канд. хим. наук, ORCID 0000-0001-5127-347X,
Лыга Р.И.[2], канд. хим. наук, доц., ORCID 0000-0001-5012-5424,
Мальцева Н.А.[2], ORCID 0009-0008-5916-4727,
Верескун А.Д.[2], ORCID 0009-0008-4646-3429,
Карташева Е.В.[1], ORCID 0000-0002-0518-7412,
Кузьмина А.А.[1], ORCID 0000-0002-1428-6447,
Назарова М.А.[1], ORCID 0000-0001-6839-6599,
Гладышкина А.В.[3]

[1]ФГБУН «Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН»,
г. Петропавловск-Камчатский, РФ
[2]ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
[3]ГАНОУ ВО «Региональный центр «Орион», г. Воронеж, РФ
anastavalers@gmail.com, malt.natalia@gmail.com, lygarita@mail.ru, nastyave22@gmail.com, analytic@kscnet.ru, kuzmina@kscnet.ru, nazarovamar@mail.ru, kontrra@mail.ru

Введение. На Камчатке находятся порядка 30 действующих вулканов и более 10 высокотемпературных гидротермальных систем. В результате контакта вмещающих пород с горячими флюидами на поверхности формируются толщи гидротермальных глин и кристаллизуются растворимые соли, преимущественно гидратированные сульфаты алюминия, железа, аммония, натрия, калия, кальция, магния. Солевые выцветы образуются непрерывно: они растворяются атмосферными осадками, частично поступают в дренирующие ручьи [1], впитываются обратно в грунт и кристаллизуются вновь в сухую погоду. Поступление солей в водотоки повышает концентрации сульфатов и тяжёлых металлов, понижает pH. Аналогичные процессы происходят при извержениях: снос солей с пирокластических потоков активных вулканов даёт сходный эффект, например, на пирокластическом потоке вулкана Шивелуч (извержение апреля 2023 г.) сформировались бескорневые фумаролы с характерными ассоциациями из сульфатов кальция, галита, минералов группы алунита и ярозита [2, 3].

Поступление растворимых солей в водотоки может приводить к их проникновению в продуктивные резервуары гидротермальных систем и искажать геохимические показатели. В Долине гейзеров после повреждения кровли верхнего водоупора поверхностные воды с растворимыми солями проникли в неглубокий резервуар. Изменилось соотношение Na/K в разгрузках, что выглядело как подготовка к гидротермальному взрыву, но

фактически гидролизующиеся соли привели к образованию небольшого количества монтмориллонита, для которого характерны низкие соотношения Na/K [4].

На терриконах Донбасса происходят аналогичные процессы: горение отвалов и выщелачивание метеорными водами формируют комплекс растворимых солей тех же элементов, что и на термальных полях Камчатки. Влияние солей горящих терриконов на водные ресурсы практически не изучено, однако аналогия с гидротермальными системами Камчатки позволяет прогнозировать это воздействие. **Целью** работы было проведение анализа растворимых солей Мутновского геотермального месторождения для оценки их влияния на водотоки и выявление наиболее опасных компонентов.

Основная часть. Образцы солей и подстилающих глин (около 25) отобраны с термальных полей Мутновского геотермального месторождения, Северо-Западного термального поля и Дачных источников. Образцы исследованы методами рентгеновской дифрактометрии и инфракрасной спектроскопии. Из глин получены водные вытяжки, из которых выделены сухие солевые остатки, исследованные теми же методами. Аналитические работы проведены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования «Камчатский центр элементного, минерального, изотопного анализа» на базе Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН.

Среди растворимых солей поровых растворов глин инструментальными методами определены сульфаты алюминия, железа, аммония и др. На поверхности глинистых грунтов формируются своеобразные «соляные ромашки», светлые хрупкие розетковидные агрегаты дендритного строения, с желтой сердцевиной. Они генетически связаны с растворенными солями поровых растворов глин и образуются из-за различий в растворимости сульфатов железа и алюминия. Растворимость сульфатов железа (III) выше, чем у сульфатов алюминия, поэтому первыми кристаллизуются соли на основе $Al_2(SO_4)_3$. По разветвленной дендритной структуре поднимается поровый раствор глин, при достижении вершины остывает, так как дендритная структура затрудняет конвективный теплообмен между прогретым грунтом и атмосферой. Значение pH порового раствора контролируется растворимостью сульфатов алюминия и составляет около 4 [5]. При этом значении pH соли трехвалентного железа в значительной степени гидролизованы, и на вершинах розеток из белого сульфата алюминия кристаллизуются желтые гидроксосульфаты железа.

Заключение. Доминирующие сульфаты алюминия и железа являются хорошо растворимыми и гидролизующимися солями, поэтому воды, формирующиеся с их участием, обладают высокой агрессивностью и способствуют извлечению из пород тяжёлых металлов. С учётом опыта изуче-

ния солевых отложений камчатских термоаномалий можно прогнозировать, что наиболее растворимые и гидролизующиеся соли на горящих терриконах Донбасса будут оказывать заметное влияние на состав водных источников, шахтных вод и, возможно, водоносных горизонтов. Это определяет актуальность исследования минеральных ассоциаций терриконов и состава поровых растворов их грунтов.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена в рамках темы НИР Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН «Тепломассоперенос, сейсмичность и минеральные преобразования в гидротермальных и вулканических системах, …», FWME-2024-0007, регистрационный номер 124032200001-3. Использованы ресурсы центра коллективного пользования ИВиС ДВО РАН «Камчатский центр элементного, минерального, изотопного анализа».*

Список литературы

1. Вынос растворимых сульфатов с термальных полей Мутновского геотермального месторождения / А. В. Сергеева, А. В. Кирюхин, Л. А. Позолотина [и др.] // В сборнике: Геотермальная вулканология, гидрогеология, геология нефти и газа (Geothermal Volcanology Workshop 2024). Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием. Петропавловск-Камчатский, 2024. – С. 89–92. – EDN ZBQNKU.
2. Пепел вулкана Шивелуч (Камчатка, Россия), изверженный в апреле 2023 г., как источник водорастворимых солей / А. В. Сергеева, О. А. Гирина, М. А. Назарова [и др.] // Вулканология и сейсмология. – 2024. – № 4. – С. 3–20. – DOI 10.31857/S0203030624040012. – EDN IYEPOY.
3. Минеральный состав отложений вторичных фумарол на пирокластическом потоке извержения вулкана Молодой Шивелуч в апреле 2023 г. / А. В. Сергеева, О. А. Гирина, Ш. С. Кудаева [и др.] // Вулканология и сейсмология. – 2026. – № 1. – С. 28–50. – DOI 10.7868/S3034513826010024. – EDN KRYWSF.
4. Влияние вторичного минералообразования на показания Na-K-геотермометра на примере гидротермальной системы Долины гейзеров (Кроноцкий заповедник, Камчатка) / А. В. Сергеева, А. В. Кирюхин, О. О. Усачева [и др.] // Записки Горного института. – 2023. – Т. 262. – С. 526–540. – EDN BMBZHP.
5. Моделирование процесса минералообразования на термоаномалиях с аммонийно-сульфатными термальными водами: роль водородного показателя (pH) / А. В. Сергеева, Е. С. Житова, А. А. Нуждаев, М. А. Назарова // Вулканология и сейсмология. – 2022. – № 1. – С. 39–53. – DOI 10.31857/S0203030621060092. – EDN XQUUBM.

УДК 543.23:546.057

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ КИНЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В ИССЛЕДОВАНИИ РЕАКЦИЙ ТВЕРДОФАЗНОГО ОБМЕНА

Сидак И.Л., ORCID 0009-0004-0538-7088,
ФГБНУ «Научно-исследовательский институт «Реактивэлектрон», г. Донецк, РФ
reaktivelektron@mail.ru

Постоянно растущий спрос на инновационные наноматериалы диктует необходимость поиска и совершенствования методов их получения. Одним из наиболее многообещающих подходов является твердофазный обмен. Среди прочих перспективных технологий он выделяется тем, что позволяет получить синтезируемый продукт в твердом состоянии и контролировать размер частиц за счет сопутствующих реагентов и продуктов, находящихся в различных агрегатных состояниях, предотвращающих их укрупнение.

Для эффективного управления технологическими процессами, оптимизации условий синтеза и обеспечения промышленной безопасности необходимо понимание механизмов, а также кинетических и термодинамических характеристик реакций. Химические процессы крайне чувствительны к тепловым воздействиям, тесно связаны с энергетическими изменениями и температурным режимом, поэтому методы термического анализа ДТА (дифференциально-термический анализ) и ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия), являются основными инструментами для определения кинетических параметров химических превращений: энергия активации (E_a), предэкспоненциальный множитель, константа скорости и порядок реакции. Математическое моделирование таких систем строится на интеграции термодинамического анализа, теплофизических и кинетических закономерностей. Исследовательский цикл, таким образом, объединяет экспериментальные измерения (зависимости положения кривой ДТА или ДСК от скорости нагрева) и прогностическое моделирование [1].

В настоящее время проводятся теоретические исследования практического применения кинетических методов для определения оптимальных кинетических параметров процессов твердофазного обмена. В работе представлен новый подход к верификации существующих в научной литературе методов расчета кинетических характеристик твердофазных процессов. Суть подхода заключается в сравнительном анализе данных, полученных с помощью теоретического моделирования неизотермических процессов, и результатов, полученных по известным модельным и безмодельным методикам для эндо- и экзотермических превращений.

Модельные подходы исходят из того, что механизм реакции либо уже установлен, либо заранее определён исследователем. Задача в данном

случае состоит в приведении математической модели в соответствие с зафиксированной экспериментальной кривой, отражающей динамику процесса, но требуют осторожности из-за возможности описания одного процесса разными кинетическими моделями. Безмодельные (изоконверсионные) – обеспечивают расчет энергии активации и предэкспоненциального фактора без априорного знания механизма реакции. Их применение оправдано для одностадийных процессов. Если процесс сложный, эти параметры выступают как вспомогательные для определения стадийности и выбора адекватной модели.

Для определения кинетических параметров твердофазной системы на данном этапе исследований применяли безмодельные методы. На сегодняшний день наиболее часто используемыми являются изоконверсионные методы – Киссинджера [2], Огиса-Беннетта/Босвелла [3, 4], Озавы-Флина-Уолла (ОФУ) [5], Киссинджера–Акахиры–Суносе (КАС) [6], Фридмана [7]. Математический аппарат данных методов строится на объединении уравнения Аррениуса и уравнения скорости реакции, что позволяет количественно описать кинетику процесса. Энергия активации определяется по зависимости некоторого комплекса, включающего скорость нагрева, от обратной величины температуры либо экстремума кривой термического анализа ДТА или ДСК, либо фиксированной степени конверсии.

Методы Киссинджера и Огиса-Беннетта/Босвелла используют максимальные температуры реакции для каждой скорости нагрева, которые получают непосредственно из кривой ДТА. Их применяют для быстрого получения предварительной оценки кинетических параметров. Ограничением этих методов является то, что с их помощью невозможно определить стадийность процесса и значение E_a принимается постоянным на всем интервале протекания реакции. Если энергия активации не зависит от степени превращения (конверсии), методы дают корректную оценку. В случаях, когда реакция протекает неравномерно, с изменением механизма или, когда можно предположить, что энергия активации зависит от степени превращения, выбирают методы КАС, ОФУ, Фридмана. Эти методы позволяют получить значение E_a для каждой степени превращения. Иногда для анализа сложных систем комбинируют несколько методов или применяют дополнительные приёмы. Данные, полученные в результате анализа, часто используют как начальное приближение при построении более точной кинетической модели.

Поскольку твердофазный обмен характеризуется многостадийностью и протеканием реакций в неизотермических условиях, методы, основанные на предположении одностадийности процесса, могут давать неоднозначные результаты. На практике рекомендуется применять несколько методов кинетического анализа одновременно и сравнивать результаты: оценка считается достоверной, если значения энергии активации согласуются в пределах 5–10 %.

По экспериментальным данным получены оценочные значения энергии активации и предэкспоненциального множителя для эндотермической и экзотермической реакций типа A → B + C всеми перечисленными выше методами. Вопрос выбора оптимального метода для анализа неизотермической кинетики остается открытым, так как ни один из существующих подходов не признан универсально лучшим. Основная сложность при выборе методики обусловлена отсутствием эталонных систем, для которых были бы заранее известны истинные значения энергии активации, предэкспоненциального множителя и вид кинетической функции.

Развитие теории твердофазных процессов требует создания новых математических моделей и совершенствования методов интерпретации экспериментальных данных.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводятся в рамках государственного задания «Синтез функциональных нанопорошков и исследование свойств (электрических, магнитных и теплофизических) полученных материалов в режиме низкотемпературного горения» (номер госрегистрации 1023100900003-7).*

Список литературы

1. Шаповалов, В.В. Анализ процесса образования феррита цинка при твердофазном обмене в системе $ZnSO_4$-$Fe_2(SO_4)_3$-Na_2O_2 в условиях динамического нагрева / В.В. Шаповалов, А.А. Берестовая // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2024. – № 3 (57). – С. 50-67. – https://eprints.tversu.ru/id/eprint/14231/ (дата обращения: 02.10.2026). – DOI: 10.26456/vtchem2024.3.
2. Kissinger H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis // Anal. Chem. –1957. – V. 29. – P. 1702-1706. – DOI:10.1021/ac60131a045.
3. Augis J., Bennett A. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid statereactions using a modification of the Kissinger method // J. Therm. Anal. –1978. – V. 13. – P. 283-292. – DOI:10.1007/BF01912301.
4. Boswell P.G. On the calculation of activation energies using a modified Kissinger method // J. Therm. Anal. – 1980. – V. 18. – P. 353-358. DOI: 10.1007/BF02055820.
5. Flynn J.H., Wall L.A. General treatment of the thermogravimetry of polymers // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. – 1966. – V. 70. – P. 487-523. – DOI: 10.6028/jres.070A.043.
6. Xin Zhang. Applications of Kinetic Methods in Thermal Analysis: A Review // Engineered Science – Eng. Sci. – 2021. – V. 14. – P. 1–13. – https://dx.doi.org/10.30919/es8d1132.
7. Friedman H.L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic // J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp. – 2007. – V. 6. – P. 183-195. – DOI:10.1002/polc.5070060121

УДК 661.634.225

ОБЕССУЛЬФАЧИВАНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ МЫТОГО ОБОЖЖЕННОГО КОНЦЕНТРАТА

Турдиалиева Ш.И. DSc, доц., ORCID 0009-0009-6541-3897
НОВО «Университет Альфраганус», г. Ташкент, Республика Узбекистан
turdialiyeva81@mail.ru

Введение. Для получения концентрированных фосфорных удобрений и кормовых солей требуется фосфорная кислота, содержащая 37-56% и более P_2O_5 [1]. Теоретически выпариванием можно получить кислоту более высокой концентрации. Однако процесс осложняется коррозией материалов, из которых выполнены стенки аппаратуры, под действием горячей фосфорной кислоты. Еще один мешающий фактор – выделение осадков из находящихся в кислоте примесей, растворимость которых с увеличением концентрации кислоты значительно уменьшается. Осадки, состоящие обычно из сульфатов и фосфатов кальция, железа и алюминия, фторида и кремнефторида кальция инкрустируют греющие поверхности.

Фосфорная кислота, получаемая сернокислотной экстракцией природных фосфатов, может содержать суммарно до 15 масс.% примесей, среди которых сульфаты кальция, магния, серная кислота и другие [2].

Возможность концентрирования ЭФК методом упаривания также определяется в основном содержанием в ней магния. Причиной этого является разложение $MgSiF_6$ с удалением газообразного SiF_4 и образованием коллоидного раствора MgF_2; при его охлаждении система загустевает в вязкую малоподвижную массу (гель). Добавка к выпариваемой кислоте активного SiO_2 облегчает химическое взаимодействие MgF_2 с фосфорной кислотой

В настоящее время АО «Ammofos-Maxam» в Узбекистане перерабатывает мытый обожженный концентрат со средним содержанием 26% P_2O_5 (МОК-26), получая из него дигидратным способом ЭФК состава (вес. %): P_2O_5 - 16.46; CaO - 0.052; MgO - 1.11; SO_3 - 2.98; Fe_2O_3 - 0.28; Al_2O_3 - 0.42; F - 0.99 и на её основе аммофос. Поскольку доминирующей примесью в ЭФК являются сульфатные ионы, тогда первой и определяющей ступенью очистки должно быть обессульфачивание. С целью улучшения качества ЭФК авторами работы [3, 4] осуществлено предварительное удаление

сульфатных ионов с применением $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$, МОК-26 (содержащий до 20% $CaO_{своб.}$).

Целью настоящей работы явилось обессульфачивание Кызылкумской ЭФК с помощью $SrCO_3$ и концентрирование обессульфаченной ЭФК методом упаривания. В литературе отсутствуют сведения о применении солей стронция в процессах обессульфачивания ЭФК из МОК-26. При этом изучаются физико-химические свойства (плотность, вязкость, упругость насыщенных паров, температура кипения) упаренной и осветленной ЭФК.

Основная часть. Удалению сульфатов и упариванию подверглась ЭФК производства АО «Ammofos-Maxam» состава (вес.%): P_2O_5 18.95; CaO 0.27; MgO 0.26; Fe_2O_3 0.41; Al_2O_3 0.56; F 0.45; $SO_{3общ.}$ 2.96; $SO_{3св.}$ 0.15 из МОК-26, а также карбонат стронция марки «хч» (не менее 98% $SrCO_3$). Норма карбоната стронция была взята от 95 до 105% от стехиометрии для образования $SrSO_4$.

Содержание P_2O_5 в высушенном осадке дает потерю фосфора из ЭФК. Образцы осветленной ЭФК и её осадка определялись по методикам [5]. Результаты приведены в таблице.

Таблица

Влияние нормы карбоната стронция на степень обессульфачивания экстракционной фосфорной кислоты

Физическое состояние $SrCO_3$	Норма $SrCO_3$, %	$ЭФК_{обессульфаченная}$, %		Содержание P_2O_5 в сухом осадке, %	Степень обессульфачивания, %
		P_2O_5	SO_3		
Сухой	95	20.86	0.15	0.71	96.17
	97.5	20.86	0.13	0.73	96.48
	100	20.53	0.10	0.79	97.34
	102.5	21.04	0.10	0.82	97.36
	105	21.39	0.10	0.91	97.37
40 %-ный раствор	95	20.03	0.16	0.82	95.25
	97.5	20.32	0.13	0.84	96.30
	100	20.47	0.12	0.88	96.55
	102.5	20.43	0.12	0.92	96.68
	105	20.02	0.12	0.98	96.76
Сухой ($ЭФК_{время\ отстаивания}$ – 100 часов)	100	20.53	0.10	0.83	97.34

Из таблицы видно, что с увеличением нормы твердого $SrCO_3$ и его раствора степень обесульфачивания ЭФК повышается монотонно. Так с увеличением нормы $SrCO_3$ от 95 до 105% этот показатель для порошка повышается от 96.17 до 97.37% и для раствора от 95.25 до 96.76%.

Заключение. Таким образом, результаты лабораторных экспериментов говорят о перспективности применения вместо кальциевых минералов карбоната стронция, что позволяет достичь более глубокого обессульфачивания слабой ЭФК. Обессульфаченную кислоту вполне возможно концентрировать методом упаривания до содержания 60% P_2O_5 и снижения содержания других примесей, в частности фтора и тяжелых металлов. При этом осветлённая ЭФК жидкотекуча, транспортабельна и не улетучивается в нормальных условиях. Она приемлема для производства фосфатов аммония и кальция, используемых для производства удобрений и кормов.

Список литературы

1. Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты. // ГОУ ВПО Ивановский гос.хим.-техн.университет, Иваново, 2007, 304 с.
2. Хромов С.В., Смирнов Н.Н., Кочетков С.П., Ильин А.П. Влияние примесей серной кислоты на процессы дефторирования ЭФК. // Химическая технология, 2005, №1, с.18-21.
3. Karshiev Bekzod, Seytnazarov Atanazar, Alimov Umarbek, Namazov Shafoat, Reymov Akhmed. Purification Of Wet Process Phosphoric Acid By Desulfurization And Ammonization. // Voprosy Khimii I Khimicheskoi Tekhnologii. Dnipro (Ukraine), 2021, N 1, pp. 24- 34.
4. Каршиев Б.Н., Кахаров Э.М., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С. Обессульфачивание и очистка экстракционной фосфорной кислоты с помощью кальциевых минералов и ацетона. // Хим. пром, 2020, т. 97, № 3, с.136-144.
5. М.М.Винник, Л.Н.Ербанова, П.М. Зайцев и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. – М.: Химия, 1975, 218 с.

УДК 666.762.3

РАЗРАБОТКА ОГНЕУПОРОВ ПЕРИКЛАЗОФОРСТЕРИТОВОГО СОСТАВА

***Хамидуллин С.В.*, *Хафизова А.Р.*, *Хамидуллин Р.В.*,**
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет
имени Первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
г. Екатеринбург, РФ
h.svyatoslav@mail.ru

Введение. Регенератор – одна из важнейших составляющих современных стекловаренных печей. С помощью его подогревается воздух, подаваемый на горение, и охлаждаются отходящие газы, увлекаемые из рабочего пространства печи, что приводит к экономии топлива, а также положительно сказывается на экологии [1]. На данный момент для футеровки насадок регенераторов широко применяются огнеупоры, в составе которых присутствует цирконий, такие огнеупоры обладают высокой коррозионной стойкостью, однако их существенным недостатком остаётся высокая стоимость.

Цель работы – разработать огнеупор периклазофорстеритового состава для футеровки верхних рядов насадки регенератора стекловаренной печи, способный составить конкуренцию дорогостоящим огнеупорам, при производстве которых используется цирконий.

Основная часть. В качестве исходных сырьевых компонентов выбраны плавленный периклаз, полученный на основе магнезита Саткинского месторождения и оливин Йовского месторождения.

Для определения свойств были подготовлены цилиндрические образцы с размерами 36×36 мм, в качестве временного связующего использовали ЛСТ. Образцы прессовались под давлением 120 МПа, а затем обжигались в лабораторной муфельной печи при температуре 1600 °С с выдержкой 2 часа.

На первом этапе исследования была рассмотрена зависимость свойств образцов от содержания тонкомолотой фракции в составе, согласно научной литературе, был принят диапазон от 20 до 30% [2]. Свойства полученных образцов представлены в таблице 1. По полученным результатам видно, что образцы состава 3 обладают наибольшим показателем предела

прочности при сжатии, содержание тонкомолотой фракции в нём составляет 30%.

Таблица 1

Свойства образцов с различным содержанием тонкомолотой фракции

№ Состава	$П_{откр}$, %	$\rho_{каж.}$, кг/м^3	Предел прочности на сжатие, МПа
1	19,90	2,79	18,78
2	19,80	2,77	18,17
3	20,30	2,76	23,20

Независимо от определения содержания тонкомолотой фракции, устанавливалась также зависимость физико-механических показателей образцов от содержания оливина в шихтовом составе. Свойства полученных образцов указаны в таблице 2. Результаты показали, что при уменьшении содержания оливина кажущаяся плотность, а также предел прочности на сжатие увеличиваются, образцы состава 8 оказались наилучшими из представленных.

Таблица 2

Свойства образцов с различным содержанием оливина

№ Состава	$П_{откр}$, %	$\rho_{каж.}$, кг/м^3	Предел прочности на сжатие, МПа
4	20,47	2,77	12,23
5	19,87	2,79	14,31
6	19,50	2,82	18,40
7	19,47	2,82	17,02
8	19,17	2,85	19,33

На основе полученных результатов был принят шихтовой состав с содержанием 31% фракции 4-1, 22% фракции 1-0, 25% фракции 0,063 плавленного периклаза и 11% фракции 1-0,5, 11% фракции 0,5-0 оливина. Также было принято решение рассмотреть влияние спекающих добавок на свойства обожжённых образцов. Свойства образцов представлены в таблице 3. По результатам исследований выяснилось, что самым низким значением открытой пористости обладают образцы состава 9, в котором спекающие добавки не использовались, а самым высоким показателем предела прочности обладают образцы состава 10, в который были введены в небольшом количестве огнеупорная глина, триполифосфат натрия, микрокремнезём и борная кислота.

Таблица 3

Свойства образцов с введением спекающих добавок

№ Состава	$П_{откр}$, %	$\rho_{каж.}$, кг/м^3	Предел прочности на сжатие, МПа
9	17,9	2,89	31,52
10	19,73	2,85	35,26
11	19,62	2,86	32,9
12	19,92	2,85	33,6

Дополнительно были проведены испытания на газопроницаемость составов 9 и 10 на образцах 50×50 мм. Результаты испытаний представлены в таблице 4. По итогам определения газопроницаемости, состав 9 оказался наиболее перспективным, однако требуемые значения газопроницаемости (<0,400 мкм^2) не были достигнуты.

Таблица 4

Результаты испытаний образцов на газопроницаемость

№ Состава	Коэффициент газопроницаемости, мкм^2	Расчётный размер эффективных пор, $r_{ср}$, мкм
9	0,833	9,51
10	1,182	11,1

Заключение. По результатам работы не удалось достичь требуемых значений предела прочности на сжатие (>40 МПа) и коэффициента газопроницаемости (<0,400 мкм^2), однако было достигнуто требуемое значение открытой пористости (<18%), полученное значение составило 17,9%, ему соответствуют образцы состава 9. Дальнейшие исследования будут направлены на поиск путей увеличения физико-механических показателей образцов, в том числе будут рассмотрены возможности увеличения давления прессования, а также введения добавок для жидкофазного спекания.

Список литературы

1. Земляной, К.Г. Служба огнеупоров : учеб.-метод. пособие / К.Г. Земляной. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2018. – 172 с. – ISBN 978-5-7996-2398-2
2. Хорошавин, Л. Б. «Форстерит 2MgO·SiO2» / Л. Б. Хорошавин. – Москва: Теплотехник, 2004. – 366, с. – ISBN 5-98457-007-6.

УДК 546.73: 546.05 : 546.08

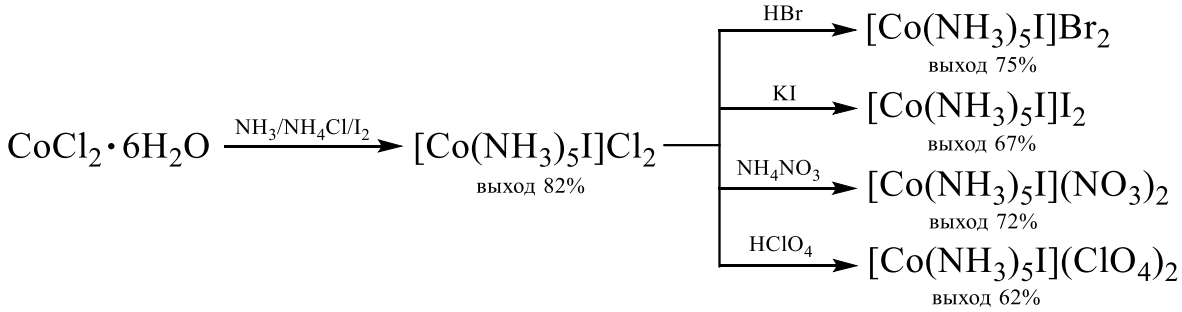
СИНТЕЗ СОЛЕЙ $[Co(NH_3)_5I]X_2$ (X = Cl, Br, I, NO_3, ClO_4) И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Черепанов Н.А.,
Лесин Д.А., ORCID 0009-0001-9893-4754,
Павлушин А.В.,
Голуб А.Я.
ФГБОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, РФ
denl01@yandex.ru

Введение. Термолизом твердых и жидких (растворов) прекурсоров можно получать разнообразные неорганические вещества с интересными свойствами: с управляемой морфологией, в наноразмерном состоянии, выделять метастабильные фазы и так далее, в том числе синтезировать материалы на основе оксидов кобальта. Они хорошо зарекомендовали себя в качестве катодов в литий-ионных аккумуляторах (LCO, NCM, NCA). Координационные соединения кобальта могут быть перспективными прекурсорами для получения кобальт-оксидных материалов, так как содержат одновременно и окислители (NO_2^-, NO_3^-, ClO_4^- и др.), и топливо – восстановители (NH_3, $NH_2(CH_2)_2NH_2$ и др.).

Цель данной работы – синтез и изучение термического разложения солей иодпурпурео-ряда $[Co(NH_3)_5I]X_2$ методом электропроводности.

Основная часть. Синтез образцов $[Co(NH_3)_5I]X_2$ (X^- = Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, ClO_4^-) проводили по модифицированным литературным методикам [1]. Соль с ионом SO_4^{2-} в рамках работы не рассматривали из-за низкой устойчивости на воздухе. Процессам синтеза соответствует схема:



Соединения представляли из себя призматические и октаэдрические темно-зеленые (в проходящем свете – бурые) кристаллы, их фотографии на оптическом микроскопе Olympus в 50-кратном увеличении приведены на рис. 1.

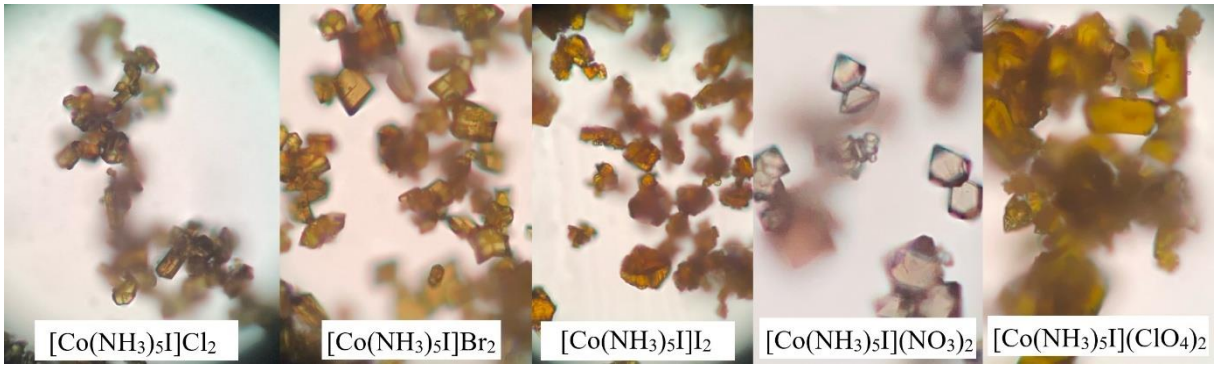


Рис.1. Фотографии кристаллов соединений $[Co(NH_3)_5I]X_2$ (X^- = Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, ClO_4^-) на оптическом микроскопе Olympus в 50-кратном увеличении

Массовую долю кобальта в продуктах определяли комплексонометрическим титрованием в присутствии индикатора мурексида [2]. В Таблице представлены результаты определений. Присутствие координационного иона $[Co(NH_3)_5I]^{2+}$ в образцах подтверждено методом НПВО-ИК-спектроскопии (Nicolet 6700). Полученные спектры представлены на рис. 2а, основные характеристические для данных комплексов частоты выделены и подписаны на рисунке.

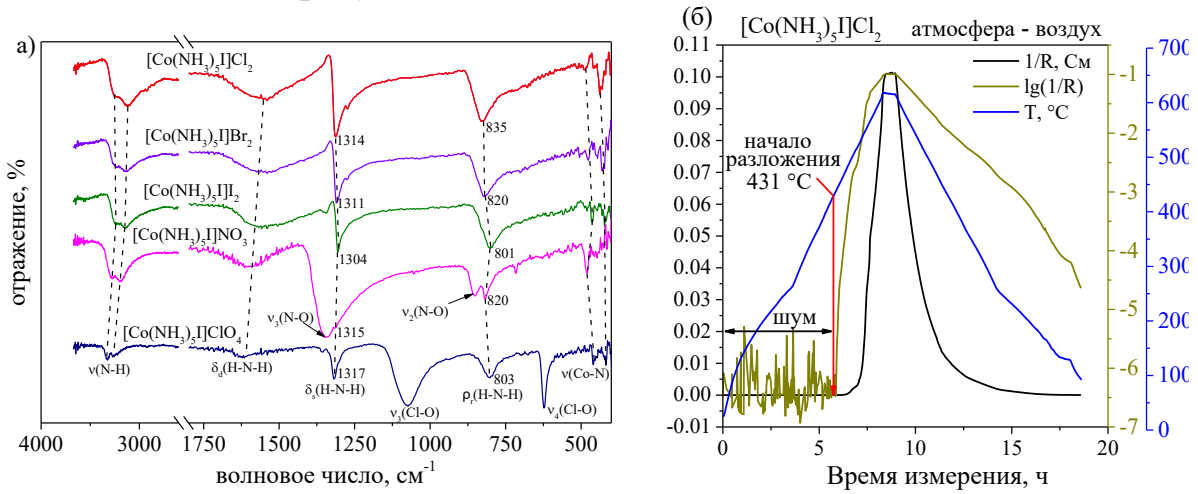


Рис.2. (а) - ИК-спектры соединений $[Co(NH_3)_5I]X_2$ (X^- = Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, ClO_4^-); (б) – Политерма проводимости $[Co(NH_3)_5I]Cl_2$ при термическом разложении

Термическое разложение комплексов изучали методом электропроводности. Образцы спрессовывали в плотные цилиндрические брикеты диаметром 10 мм и высотой 0.7-0.8 мм под давлением 80 бар. Брикеты помещались в двухэлектродную ячейку (-)Pt|образец|Pt(+). Сопротивление образца фиксировали мостом переменного тока Е7-22 АС (CHY FIRE-MATE CO., Ltd., Тайвань) на частоте 1 кГц в температурном интервале 25-650 ºС в режиме нагрев-выдержка-охлаждение со скоростью изменения температуры 1 град./мин. Скачкообразное изменение проводимости в натуральной и логарифмической координате (*1/R* и *lg(1/R)* соответственно) относили к следующим эффектам: рост – переход диэлектрик-полупроводник, спад – разрыхление брикета (выделение газов). Установ-

лено, что в случаях X = Cl^-, Br^-, ClO_4^- процесс носит одностадийный характер по числу переходов диэлектрик-полупроводник (см. рис. 2б), в то время как при X = I^- и NO_3^- наблюдалось несколько экстремумов в координатах *1/R*(*T*), что хорошо согласуется с литературными данными по ДТА [3,4], например, T_σ соединения $[Co(NH_3)_5I]I_2$ совпала с данными ДТА с точностью до градуса. Температуры начала разложения определенные по методу электропроводности (T_σ, °C) приведены в Таблице. Конечным продуктом разложения по данным РФА во всех экспериментах являлся Co_3O_4.

Таблица

Результаты определений массовой доли кобальта и измерений T_σ в образцах

Вещество	ωCo, % ($\omega_{теор.}$, %)	T_σ (°C)	Характер разложения
$[Co(NH_3)_5I]Cl_2$	17.7 (17.2)	430	с подплавлением
$[Co(NH_3)_5I]Br_2$	14.6 (13.7)	192	с подплавлением
$[Co(NH_3)_5I]I_2$	12.1 (11.2)	150	плавно
$[Co(NH_3)_5I](NO_3)_2$	15.0 (14.9)	146	плавно
$[Co(NH_3)_5I](ClO_4)_2$	12.5 (12.5)	245	со взрывом

Однако некоторые из температур не соответствовали полученным ранее классическими методами термического анализа. Это объясняется тем, что метод электропроводности позволяет охарактеризовать только процессы, в которых принимают участие проводящие фазы. Поэтому полученные данные не противоречат, а дополняют уже имеющиеся, показывая, при каких температурах происходит образование проводящих оксидных кобальтовых фаз.

Заключение. Получены и охарактеризованы комплексы иодпурпурео-ряда $[Co(NH_3)_5I]X_2$ (X^- = Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, ClO_4^-). Методом политермической электропроводности установлены температуры перехода данных фаз в оксид кобальта. Самая низкая температура у $[Co(NH_3)_5I](NO_3)_2$ – 146 °C, но при этом термолиз данного соединения носит наиболее сложный характер.

Список литературы

1. Yalman R. G. The Preparation of Iodopentamminecobalt(III) Salts from Cobalt(II) / R. G. Yalman // Journal of the American Chemical Society. – 1955. – Vol. 77, № 12. – P. 3219–3220. – DOI 10.1021/ja01617a021.
2. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка ; пер. с нем. Ю. И. Вайнштейна. – Москва : Химия, 1970. – 360 с.
3. Wendlandt W. W. The thermal decomposition of metal complexes—X / W. W. Wendlandt, J. P. Smith // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1964. – Vol. 26, № 3. – P. 445–452. – DOI 10.1016/0022-1902(64)90009-0.
4. Wendlandt W. W. Thermal decomposition of metal complexes—V / W. W. Wendlandt, J. P. Smith // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1963. – Vol. 25, № 7. – P. 843–850. – DOI 10.1016/0022-1902(63)80371-1.

УДК 54.057

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ В СИСТЕМЕ $MnSO_4$ - $Al_2(SO_4)_3$ - Na_2O_2

Чурилова Д.В., ORCID 0000-0003-2581-0619,
Моряков В.В., ORCID 0009-0000-0343-6414,
Боднарюк С., ORCID 0009-0001-6165-3545
ФГБНУ «Научно-исследовательский институт Реактивэлектрон», г. Донецк, РФ
dasha-churilova@yandex.ru, vlad.moryakov2022@yandex.ru

Введение. Шпинели это группа минералов класса сложных окислов с общей формулой AB_2O_4 или $A(A,B)O_4$, где A — Mg, Zn, Mn, Fe^{2+}, Co, Ni; B — Al, Fe^{3+}, Cr, Mn, Ti^{4+} ,V^{3+}. Шпинели представляют собой системы твёрдых растворов с широко развитым изоморфизмом катионов A и B [1].

Керамические пигменты на основе марганцевой шпинели Mn_3O_4 применяют для объемного и поверхностного окрашивания облицовочного кирпича и других керамических изделий [2].

Целью работы является исследование возможности получения шпинели в системе $MnSO_4$ - $Al_2(SO_4)_3$ - Na_2O_2 методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и влияние температуры отжига на фазовый состав.

Основная часть. Помол безводных порошков сульфатов металла с пероксидом натрия в мольном соотношении 1:1:4 проводили в шаровой барабанно-валковой мельнице; дисперсность и однородность гранулометрического состава шихты определяли на фотометрическом седиментографе. Из полученной смеси прессовали таблетку диаметром 23 мм и высотой 21 мм при давлении 0,8 т/см².

Химическая реакция получения алюмо-марганцевой шпинели:

$$MnSO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 4\ Na_2O_2 = MnAl_2O_4 + 4\ Na_2SO_4 + 2\ O_2$$

Фазовый состав полученных шпинелей изучали на рентгеновском дифрактометре HAOYUAN DX-27MINI (Cu-Kα излучение 1,54056 Å), качественный анализ фазового состава осуществляли с помощью баз данных PDF-2 в программном комплексе Jade 6.5.

Данные рентгенофазового анализа представлены на дифрактограммах 1 – 3.

На основе рисунка 1 представленного образца марганцевой шпинели, полученной методом СВС, наблюдаются пики, соответствующие наличию Mn_3O_4 (оксид марганца), MnO_2 (диоксид марганца), Al_2O_3 (оксид алюминия). Присутствие пиков, соответствующих MnO_2 и Al_2O_3 говорит о том, что процесс СВС не привёл к образованию чистой марганцевой шпинели.

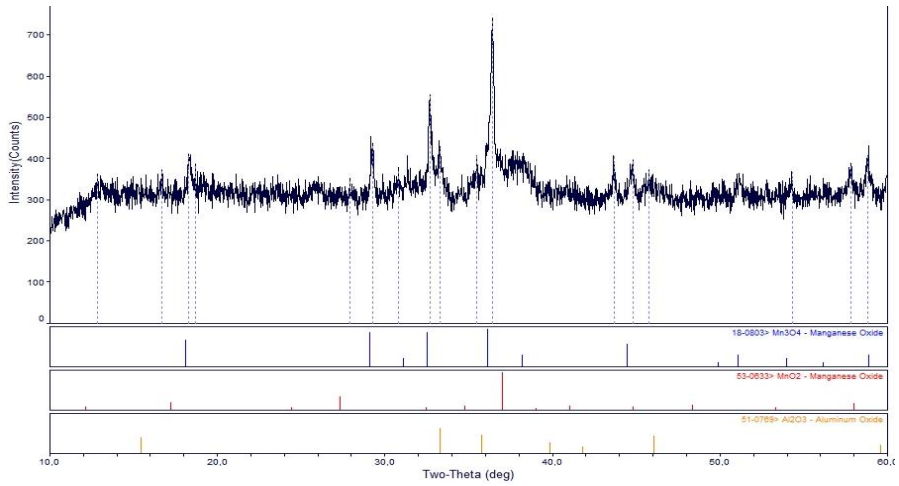


Рис. 1. Рентгенограмма образца марганцевой шпинели после СВС

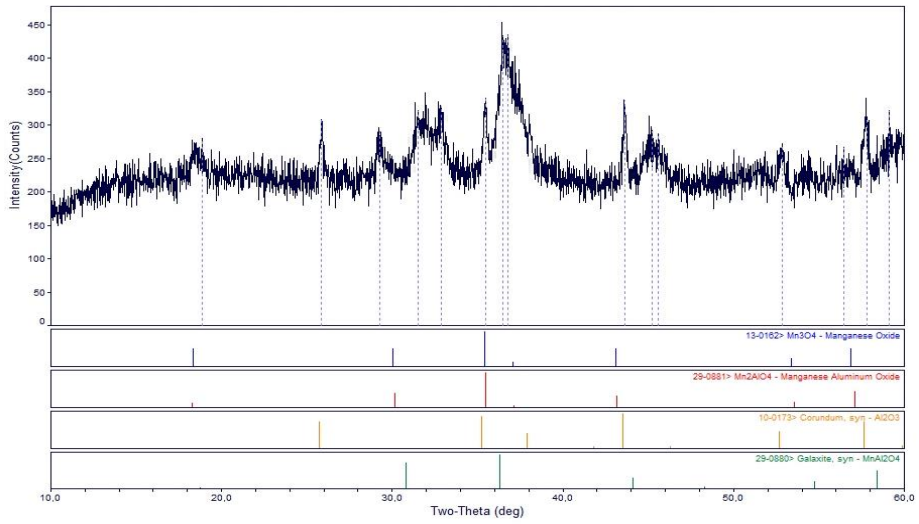


Рис. 2. Рентгенограмма образца марганцевой шпинели после прокалки при 950 °С

Данные дифрактограммы показывают (рис. 2) наличие следующих пиков: Mn_3O_4 (оксид марганца), $MnAl_2O_4$ (марганцевый алюминат), Al_2O_3 (корунд), $MnAl_2O_4$ (галаксит, марганцевая шпинель).

Визуально дифрактограмма показывает, что прокаливание при 950 °С привело к улучшению кристалличности образца. Пики стали более узкими и интенсивными, что может указывать на увеличение размера кристаллитов или снижение количества дефектов в структуре. Наличие пиков Mn_3O_4 и Al_2O_3 говорит о том, что образец не является чистой марганцевой шпинелью. Учитывая сохранившиеся пики примесей, прокаливание при данной температуре и в течение данного времени, по-видимому, недостаточно для полной реакции и образования чистой фазы шпинели.

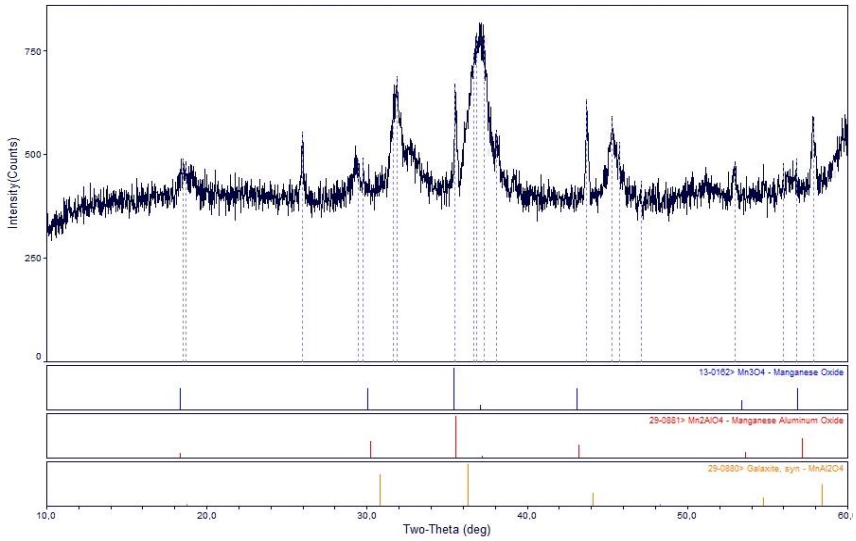


Рис. 3. Рентгенограмма образца марганцевой шпинели после прокалки при 1100 °С

На дифрактограмме (рис. 3) образца при отжиге на 1100 °С присутствуют характерные пики оксид марганца (Mn_3O_4), также марганцевая шпинель, галаксит ($MnAl_2O_4$) и марганцевый алюминат ($MnAl_2O_4$).

Заключение. В сравнении с отжигом при 950 °С дифрактограмма показывает дальнейшее улучшение кристалличности. Присутствие пиков Mn_3O_4 указывает на то, что образец не является полностью чистой фазой $MnAl_2O_4$. Однако, более низкая интенсивность пиков Mn_3O_4, после прокаливания при 950 °С, свидетельствует об уменьшении содержания этой фазы. Увеличение температуры до 1100 °С способствует дальнейшему протеканию реакции и образованию $MnAl_2O_4$.

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

Список литературы

1. Шеховцов, В. В. Синтез шпинели $MgAl_2O_4$ в среде термической плазмы / В. В. Шеховцов, Н. К. Скрипникова, А. Б. Улмасов // Неорганические материалы, 2023, том 59, № 8, с. 888–895 DOI: 10.31857/S0002337X23080146, EDN: IACAIX.
2. Томилина, О. Б. Получение шпинели $MgAl_2O_4$, активированной ионами марганца, методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / О. Б. Томилина, Е. Е, Мурюмина, М. В. Фадин // Журнал неорганической химии, 2023, том 68, № 3, с. 310-317 DOI: 10.31857/S0044457X22601742, EDN: JEDFZC.

УДК 66.067.4.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО МИКРОКРЕМНЕЗЕМА

Шаповалов В.В., д-р хим. наук, проф., ORCID 0000-0001-8634-8929,
Чурилова Д.В., ORCID 0000-0003-2581-0619
ФГБНУ «Научно-исследовательский институт Реактивэлектрон», г. Донецк, РФ
dasha-churilova@yandex.ru

Введение. Адсорбенты находят широкое применение для решения многих экологических и технологических задач, таких как очистка жидких и газовых выбросов, питьевой воды, производство индивидуальных и коллективных средств защиты органов дыхания [1]. Широко применяемые качественные адсорбенты в основном получают из малосмолистой древесины восстановление ресурсов которой требует значительного времени. Для производства углеродсодержащих адсорбентов перспективно использование растительного сырья, которое может возобновляться ежегодно, либо веществ, получаемых из такого сырья [2]. Недостатком такого сырья является неудовлетворительная структура получаемых адсорбентов, которая присуща продуктам, получаемым из древесины. Перспективным представляется использование в качестве носителей активного углерода природных пористых материалов.

Цель работы - получение и исследование свойств композиционных адсорбентов, полученных на основе минеральных компонентов в виде микрокремнезема (трепела) и продуктов переработки быстро возобновляемого растительного сырья, такого как сахар, крахмал, отходы сахарного производства и другие вещества, имеющие примерно такой же химических состав, как и древесина.

Основная часть. Экспериментальным путем показано, что природный трепел [3] не обладает достаточными сорбционными свойствами для использования в технологиях очистки воды. Нами была разработана методика получения композиционных адсорбентов на основе углеродсодержащего компонента в виде крахмала с природным микрокремнеземом – трепелом. Синтез адсорбента включал приготовление смесей трепела и крахмала, взятых в различных соотношениях и пиролиз их в трубчатой печи при температуре 300^{o}C без доступа воздуха. В ряде экспериментов смесь трепела и крахмала пропитывалась раствором NaCl в качестве активатора процесса. Управление печью и параметрами нагрева осуществлялось с помощью компьютера, по определенной программе. Количество углерода в

полученных образцах адсорбента определяли по потере массы после нагревания их в окислительной атмосфере при температуре 700°С.

Одним из основных производственных загрязнителей является фенол (C_6H_5OH) – простейший высокотоксичный для организмов представитель класса фенолов [4]. Попадая со сточными водами в водоёмы, фенолы нарушают экологическое равновесие, снижают содержание растворённого кислорода, способствуют образованию более токсичных соединений. Вследствие этого растворы фенола в воде были выбраны в качестве маркера, характеризующего адсорбционные свойства образцов. Содержание фенола контролировали по полосе поглощения фенола в УФ-области спектра на спектрофотометре Specord M40.

Данные зависимости количества углерода от состава образца представлены в таблице.

Таблица

Зависимость количества углерода в адсорбенте от состава образца

Состав исходного образца	Активатор	Количество углерода, в образце, %
Трепел	–	–
БАУ*	–	97,0
Трепел+крахмал	NaCl	16,4
	NaCl	20,0
	–	16,2
	–	20,1

*- березовый активированный уголь

На рисунке представлены сравнительные зависимости адсорбционной емкости композиционного адсорбента с содержанием углерода 20% и березового активированного угля от концентрации фенола в воде.

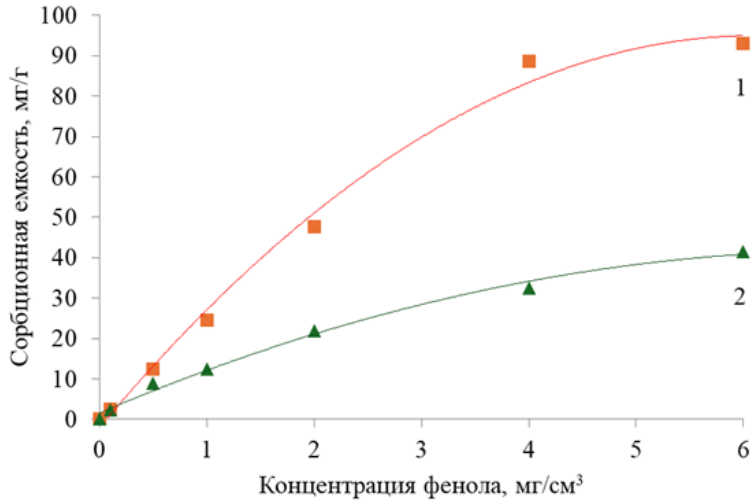


Рис. Изотермы адсорбции фенола образцами углеродсодержащих адсорбентов: 1 – БАУ, 2 – композиционный адсорбент

Как видно из таблицы и графика, представленном на рисунке, сорбционная емкость березового активированного угля, как одного из наиболее эффективных адсорбентов, примерно в два раза выше, чем композиционного адсорбента. Вместе с тем следует учесть, что содержание углерода в композиционном адсорбенте почти в 5 раз меньше, чем в БАУ. Из этого следует, что активность углерода на поверхности микрокремнезема существенно превышает таковую в древесном угле.

Заключение. Согласно проведенным исследованиям, получаемый адсорбент на основе минерального сырья при содержании углерода в 5 раз меньше, всего в 2 раза уступает по своим сорбционным характеристикам древесному активированному углю. Однако, исходя из экономического расчета себестоимости получаемой продукции, можно сделать вывод, что производство данного адсорбента является более рентабельным, даже учитывая тот факт, что для достижения необходимой степени очистки воды его потребуется в 2 раза больше. При этом для его производства не требуются ценные длительно восстанавливаемые ресурсы в виде ценных пород древесины. Можно полагать, что производство композиционных адсорбентов на основе неорганических и органических компонентов достаточно экономично и призвано решать вопросы экологии, связанные с очисткой сточных и промышленных вод.

Список литературы

1. Фазылова, Р.И. Исследование активированных и модифицированных углеродных волокнистых адсорбентов (УВИС-АК) для извлечения фенола и его производных из водных растворов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13. № 5. – С. 717–724.
2. Боковикова, Т.Н. Концентрирование и извлечение следов металлов из природных и сточных вод / Т.Н. Боковикова, Л.А. Марченко, А.С. Шабанов // Успехи современного естествознания. – 2001. – № 9. – С. 88.
3. Товбин, Ю.К. Молекулярная адсорбция в пористых телах / Ю.К. Товбин. – М.: ФИЗМАТЛИТ. – 2012. – 624 с.
4. Иванов, Н.Н. Исследование адсорбции фенола из водных растворов на углеродных сорбентах, полученных из каменных углей Кузбасса марок Б, Д, СС и Т методом химической активации с использованием гидроксида калия / Н.Н. Иванов, И.Ю. Зыков, В.Э. Цветков, Ю.Н. Дудникова // Журнал Сибирского федерального университета. – 2020. – Т. 13, № 3. – С. 286–296.

УДК 661.833

ПРИМЕНЕНИЕ ПОНИЖЕННЫХ НОРМ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ

Шатило В.И., канд. техн. наук, доц., ORCID 0009-0007-0835-2800,
Савицкая В.С.
УО «Белорусский государственный технологический университет»,
г. Минск, Республика Беларусь
shatsilo@belstu.by

Введение. При сравнении сернокислотного, азотнокислотного, фосфорнокислотного методов переработки фосфатного сырья наиболее предпочтительным для производства высококонцентрированных фосфорных удобрений является фосфорнокислотное разложение. Данный метод лежит в основе получения двойного суперфосфата (в международной терминологии – TSP) – удобрения с высоким содержанием P_2O_5 (43–52 %).

Применение пониженной (по сравнению со стехиометрической) нормы фосфорной кислоты позволит снизить затраты по сравнению с производством двойного суперфосфата. Это особенно важно при переработке низкоконцентрированного фосфатного сырья. Такой частично разложенный продукт называют Суперфосом или димонофосфатом кальция [1]. Агрохимические испытания этих продуктов показали их высокую эффективность, поскольку они обеспечивают постепенное (пролонгированное) высвобождение фосфора, синхронизированное с потребностями растений [2].

Целью работы являлось изучение процесса разложения фосфорита карбонатного типа пониженной нормой экстракционной фосфорной кислоты и получение фосфорного удобрения с различным соотношением водорастворимой и усвояемой форм фосфора.

Основная часть. Объектом исследования являлся промышленный образец фосфорита месторождения Каратау, имеющий состав, масс. %: ($P_2O_{5\ общ}$ – 28,46; $P_2O_{5\ усв.}$ – 4,3; CaO – 46,23; CO_2 −7,15; MgO − 2,35; Fe_2O_3 – 1,53; Al_2O_3 – 0,98). В качестве реагента в работе использовался образец экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) с содержанием 26,4 % P_2O_5.

Стереохимическую норму кислоты для разложения фосфорита рассчитывали на полное связывание соединений кальция (в пересчете на CaO) в виде дигидрофосфата кальция. Норма расхода ЭФК для фосорнокислотной активации составила 30, 50, 70, 90 % (от стехиометрии).

Разложение фосфатного сырья осуществлялось двумя способами. По первому – все рассчитанное количество сырья вводилось в предварительно нагретую до 75-80^{0}С фосфорную кислоту при тщательном перемешивании. Продолжительность разложения – 30 минут. По второму способу разложение осуществлялось в две стадии. В реактор при температуре 75-80^{0}С и

непрерывном перемешивании подавалась вся кислота и половина фосфатного сырья. Смесь выдерживалась 30 минут, а затем добавлялась вторая половина сырья и разложение завершалось в течении 60 минут.

Анализ высушенных образцов осуществлялся по общепринятым методикам. Усвояемые формы P_2O_5 определяли по растворимости в растворе трилона Б и 2%-ной лимонной кислоты.

Таблица

Состав продуктов разложения

Норма кислоты, %	Содержание, %						
	CaO	$P_2O_{5\,общ.}$	$P_2O_{5лим.}$	$P_2O_{5тр.\,Б}$	$P_2O_{5водн.}$	$P_2O_{5своб.}$	CO_2
Одностадийное разложение							
30	31,48	40,87	21,37	21,45	14,11	5,94	4,69
50	25,19	45,05	34,15	35,93	19,38	9,84	3,60
70	20,42	48,70	41,84	41,65	27,19	14,24	2,69
90	16,59	51,54	48,66	44,74	29,50	15,26	1,86
Двухстадийное разложение							
30	29,39	39,6	20,62	26,60	16,12	2,77	3,95
50	25,27	44,82	32,82	31,86	22,30	4,89	3,10
70	20,93	49,51	40,14	39,20	28,14	7,63	2,16
90	18,97	52,58	47,05	43,56	30,95	10,91	1,02

Полученные результаты процесса разложения фосфорита Каратау фосфорной кислотой (таблица) показывают, что при увеличении нормы с 30 % до 90 % наблюдается закономерное повышение содержания всех форм фосфора. Присутствие лимонно-, трилоно- и водорастворимых форм свидетельствует об образовании моно- и дикальцийфосфата. Снижение содержания CO_2 результат разложения карбонатов.

Установленные закономерности обусловлены физико-химическими особенностями гетерогенного взаимодействия фосфорной кислоты с минералами фосфорита Каратау, основными компонентами которого являются франколит, доломит, везувианит, карбонатфторапатит, α-кварц. Процесс разложения включает несколько одновременно протекающих стадий: внешнюю диффузию кислоты к поверхности частицы, химическую реакцию на поверхности минерала, внутреннюю диффузию через слой продуктов реакции и кристаллизацию образующихся фосфатов кальция.

На первой стадии процесса, когда в системе создается локальный избыток кислоты, концентрация ионов водорода в жидкой фазе высока и разложение карбонатной составляющей сырья резко ускоряется. Интенсивное выделение CO_2 приводит к дополнительному разрыхлению структуры материала и увеличению удельной поверхности контакта твердой и жидкой фаз. Одновременно начинается и разложение карбонатфторапатита. На начальном этапе скорость реакции максимальна, поскольку поверхность минеральных зерен свободна и диффузионные ограничения практически отсутствуют. Кинетика процесса в этот период определяется химическим взаимодействием на поверхности раздела фаз. Повышенная темпе-

ратура 75–85°С ускоряет растворение минералов. С течением времени скорость процесса снижается за счет образования слоя продуктов реакции на поверхности твердой фазы, диффузия ионов водорода через этот слой становится лимитирующей стадией.

При двухстадийном ведении процесса после частичного разложения сырья в системе образуется суспензия, содержащая растворимые дигидрофосфаты кальция, свободную фосфорную кислоту и непрореагировавшие минералы. При введении второй порции фосфорита происходит перераспределение кислоты между вновь поступившими частицами и уже образовавшимися продуктами реакции. Это существенно изменяет механизм процесса. В отличие от одностадийного способа, где происходит образование плотных слоев продуктов реакции на поверхности частиц, двухстадийное введение сырья обеспечивает более постепенное насыщение раствора кальцием и фосфат-ионами. Благодаря этому кристаллизация веществ протекает более равномерно, а образующиеся кристаллы имеют менее плотную структуру и не полностью блокируют доступ кислоты к поверхности неразложенного ядра. Содержание свободной кислотности ниже, чем при одностадийном способе, что подтверждает более эффективное использование кислоты при двухстадийной подаче сырья. Следует отметить, что содержание свободной фосфорной кислоты ($P_2O_{5своб.}$) в продуктах, полученных при высоких нормах расхода кислоты, достигает 11–15 %, что существенно превышает требования к товарному продукту. Это свидетельствует о том, что полученные материалы следует рассматривать не как готовое удобрение, а как концентрированный фосфорсодержащий полупродукт, который, должен быть, дополнительно подвергнут нейтрализации для получения конечного удобрения. Содержание $P_2O_{5своб.}$ в составе удобрения не должно превышать 5 %. В качестве нейтрализующих добавок можно использовать мел, известняк или аммиак.

Заключение. Регулирование нормы расхода ЭФК позволяет целенаправленно изменять соотношение водорастворимых и усвояемых форм фосфора в продуктах разложения фосфорита Каратау. По содержанию усвояемого фосфора разработанные продукты соответствуют уровню промышленных концентрированных фосфорных удобрений, а благодаря повышенной доле медленнорастворимых форм обладают выраженными признаками пролонгированного действия, что делает их перспективной основой для создания новых видов фосфорных удобрений.

Список литературы

1. Бабкин В.В. Фосфорные удобрения России / В.В. Бабкин, А.А. Бродский – М.: ТОО «Агрохим-принт», 1995. – 464с.
2. Останин А.И. Агрохимическое обоснование производства и применения фосфорных удобрений пониженной растворимости: Автореф. дис. ….докт. с.-х. наук. М., 1987, 45с.

УДК 666.321

ВЛИЯНИЕ УПОРЯДОЧЕННОСТИ КАОЛИНИТА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС

Юдахина С.В., ORCID 0009-0009-2308-5469,
Павлова И.А., канд. техн. наук, доц., ORCID 0000-0002-4005-2855,
Пономарев Д.В., ORCID 0009-0001-2616-7445
ФГБОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, РФ
sofya.yudahina@yandex.ru, htko@yandex.ru, dp@hebo.ru

Каолины находят широкое применение в различных отраслях промышленности, являясь основным сырьем для производства керамических и огнеупорных материалов. Ключевым минералом, входящим в их состав, является каолинит. Природные каолиниты обладают различной степенью структурной дефектности, которая может быть количественно оценена с помощью индексов кристалличности Хинкли, AGFI и др. [1].

Именно реологические свойства каолина определяют поведение керамических масс на стадиях литья и формовки, что обусловливает требование их стабильности для получения высококачественной продукции. Принято считать, что присутствие примеси смектита в каолинах приводит к нестабильной текучести шликеров и их неконтролируемому загустеванию, из-за чего такие каолины не используются в шликерном литье [2]. Работа посвящена установлению зависимости реологических свойств шликерных масс от степени упорядоченности структуры каолинита.

Для исследования использованы образцы каолинов Просяновского (Днепропетровская область) и Кампановского (Красноярский край) месторождений, обогащённых мокрым способом.

Химический состав каолинов приведён в табл. 1. Потери при прокаливании просяновского каолина составляют 13,4 %, кампановского – 11,43 %.

Таблица 1

Химический состав каолинов

Каолин	Содержание, мас. %							
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	K_2O	TiO_2	$\Delta m_{прк}$
Просяновский	44,05	39,48	0,53	0,83	0,54	0,37	0,53	13,4
Кампановский	53,42	30,95	0,22	0,92	0,27	1,91	0,61	11,43

Минеральный состав каолинов по данным рентгенофазового анализа представлен в табл. 2. Основным минералом в исследуемых каолинах является каолинит.

Таблица 2

Минеральный состав каолинов

Минерал / Каолин	Содержание, мас. %						
	Каолинит	Иллит	Кварц	Микро-клин	Анортит	Смектит	Хлорит
Просяновский	90	До 3	До 1	–	До 2	До 5	–
Кампановский	68	7	10	8	–	–	7

По методу Сахарова Б. А. и Дрица В. А. определено соотношение высоко- и низкоупорядоченного каолинита в каолинах (табл. 3) по индексу Хинкли [3]. Значения индексов кристалличности Хинкли и AGFI прямо указывают на степень упорядоченности: в просяновском каолине содержание высокоупорядоченного каолинита выше, чем в кампановском.

Таблица 3

Индексы кристалличности и соотношение упорядоченных фаз каолинов

Критерий / Каолин	Индекс Хинкли	AGFI	Высокоупорядоченный каолинит	Низкоупорядоченный каолинит
Просяновский	1,31	1,51	53	47
Кампановский	0,49	1,24	14	86

Зависимости вязкости каолиновых шликеров от концентрации электролита (раствор силиката натрия) представлены на рис. 1 и рис. 2. Вязкость определялась ротационным методом на вискозиметре BIG HELPER NDJ 8T (погрешность ±1 %). Для каждой концентрации электролита выполнялось два измерения: первый замер проводился в день её введения, второй – спустя сутки (на графике обозначено *) при неизменной концентрации. Такой подход позволяет оценить склонность шликера к загустеванию во времени.

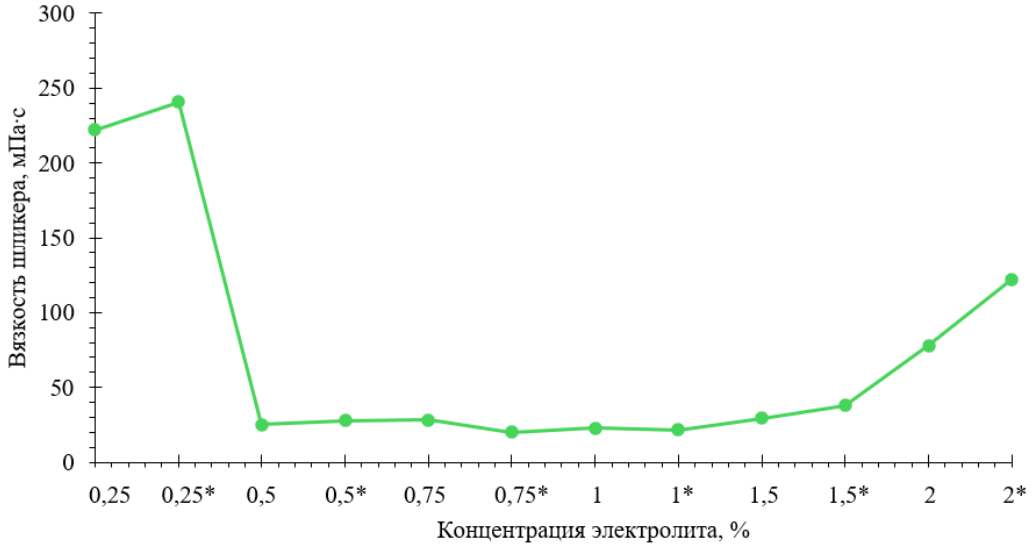


Рис. 1. Зависимость вязкости шликера каолина Просяновского месторождения от концентрации электролита

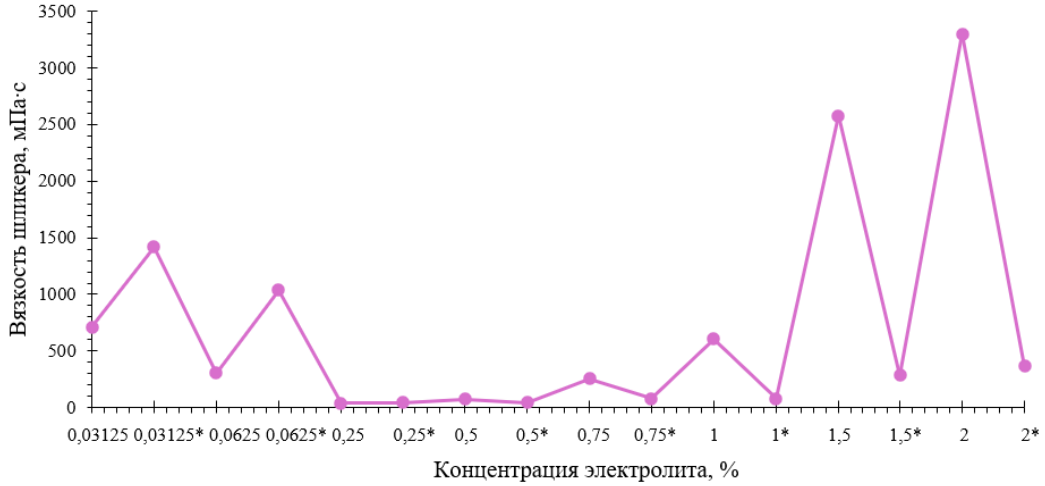


Рис. 2. Зависимость вязкости шликера каолина Кампановского месторождения от концентрации электролита

На графиках четко видно, что просяновский шликер сохраняет стабильные реологические свойства в широком интервале концентраций электролита (0,5-1,5 %) и не склонен к хаотическому загустеванию при хранении. Кампановский шликер, напротив, хаотично загустевает при выстаивании; область допустимых концентраций электролита, в которой вязкость минимальна, а свойства стабильны, ограничена интервалом 0,25-0,5 %.

В ходе исследования было установлено, что, несмотря на наличие в просяновском каолине до 5 % смектита, шликер на его основе характеризуется стабильной текучестью. Напротив, в кампановском каолине при отсутствии смектита шликер обладает нестабильными реологическими свойствами. Стабильность просяновского шликера связана с большим содержанием высокоупорядоченного каолинита 53 %, в сравнении с 14 % в кампановском. Высокоупорядоченные каолиниты менее склонны к загустеванию, что определяет устойчивость шликера во времени.

Список литературы

1. Stacking Faults in Kaolin-Group Minerals in the Light of Real Structural Features / A. S. Bookin, V. A. Drits, A. Plançon, C. Tchoubar // Clays and Clay Minerals. – 1989. – Vol. 37, No. 4. – P. 297-307. – DOI 10.1346/ccmn.1989.0370402. – EDN MBRFZQ.
2. Климош, Ю. А. Реологические свойства шликеров на основе полиминеральных глин с добавкой электролитов / Ю. А. Климош, И. А. Левицкий // Стекло и керамика. – 2004. – № 11. – С. 19-21. – EDN YVTJFJ.
3. Сахаров, Б. А. Структурная неоднородность и индексы “кристалличности” природных каолинитов / Б. А. Сахаров, В. А. Дриц // Литология и полезные ископаемые. – 2023. – № 4. – С. 319-337. – DOI 10.31857/S0024497X23700118. – EDN GLZYQW.

УДК 548.736.6

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ И ГРАНИЦЫ ГОМОГЕННОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА $Pb_{8-2x}Gd_xK_{2+x}(VO_4)_6$ СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА

Яблочкова Н.В., канд. хим. наук, доц., ORCID 0009-0007-9813-3782,
Хавалджи Р.А.
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
n.iablochkova@donnu.ru

Введение. В настоящее время радикальное развитие материаловедения тесно связано с поиском и созданием улучшенных функциональных материалов с заданными физико-химическими свойствами, которые отвечают потребностям общества. Вызывают интерес разнообразные по составу, искусственно синтезированные соединения со структурой апатита, которым присуще уникальное сочетание высокой ионной проводимости, стабильности во времени и способности к широким изоморфным замещениям в катионной и анионной подрешетках. Среди них особое место занимает ванадат апатит свинца, который является перспективной матрицей для создания материалов с управляемыми характеристиками.

Отдельным направлением в кристаллическом дизайне таких материалов является гетеровалентное замещение катионов свинца на редкоземельные элементы, в частности на гадолиний. Такое замещение приводит к образованию лакунарных (дефектных) структур, включающих вакансии, что открывает дополнительные возможности для регулирования проводящих свойств и создания материалов с улучшенными функциональными параметрами. Несмотря на перспективность данного направления, процессы формирования твердых растворов в системе «ванадат апатит свинца – редкоземельный элемент» остаются недостаточно изученными.

Цель. Целью данной работы является установление условий синтеза, области гомогенности и особенностей кристаллической структуры твердых растворов на основе лакунарного апатита свинца состава $Pb_8K_2(VO_4)_6$.

Основная часть. Для получения образцов использованы два подхода. Первый — классический керамический метод, при котором смесь оксидов гадолиния и свинца, карбоната калия и метаванадата аммония подвергалась высокотемпературному спеканию; соотношение реагентов определялось на основе литературных сведений и данных предшествующих исследований. Второй — полукерамический метод, включающий стадию гомогенизации шихты через растворение с последующим термическим отжигом.

Таким образом, после стадии подбора реагентов шел этап выбора наиболее оптимальной методики синтеза. Для дальнейших исследований

были подготовлены 2 серии образцов одинакового состава, отвечающего формуле $Pb_{8-2x}Gd_xK_{2+x}(VO_4)_6$, при этом был выбран оптимальный, менее энергозатратный способ.

Исследование фазового состава и кристаллической структуры полученных образцов проводилось с использованием комплекса методов, включая рентгенофазовый анализ (РФА) для идентификации образующихся фаз и рентгеноструктурный анализ (РСА) для уточнения тепловых параметров элементарной ячейки и координат атомов в структуре. Аппаратура и программное обеспечение: ДРОН – 3М, CuK_a излучение, фильтр из никеля, интервал углов 16 – 54° (2θ), скорость вращения счетчика 2° в минуту (2θ), программа Match, рентгеновская база данных pdf-2 (International Centre for Diffraction Data) для расшифровки полученных дифрактограмм, программа DICVOL для расчета параметров элементарной ячейки, программа FULLPROF.2k из пакета программ WinPLOTR для уточнения особенностей кристаллической структуры, а именно распределения катионов замещающих элементов по позициям структуры и изменения межатомных расстояний при вхождении гадолиния.

Заключение. Предварительное равномерное распределение компонентов за счет растворения исходных веществ позволяет снизить временной интервал достижения постоянства фазового состава. Также этот способ позволяет стабилизировать и исключить возгонку оксида свинца. На основании данных РФА образцов и изменения параметров ячейки структуры апатита был определен предел замещения свинца гадолинием в двойном ванадате $Pb_8K_2(VO_4)_6$ по схеме $2Pb^{2+} \rightarrow Gd^{3+} + K^+$. Уточнение кристаллической структуры методом Ритвельда позволило определить координаты атомов, тепловые параметры, доли заселенностей катионных позиций структуры ионами РЗЭ, а также подтвердить замещение показателями изменения межатомных расстояний в двух основных полиэдрах структуры. Апатиты свинца – известные твёрдые электролиты с высокой проводимостью по ионам O^{2-} (кислород-ионные проводники). Изученное гетеровалентное замещение $Pb^{2+} \rightarrow Gd^{3+} + K^+$ и подобные ему при участии ионов других РЗЭ приводит к образованию вакансий в кислородной подрешетке (лакунарная структура), изменению концентрации носителей заряда и, соответственно, управлению ионной проводимостью.

Физическая химия

УДК 544.43:547.565

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ КВЕРЦЕТИНА В ПРИСУТСТВИИ ОЛИГО- И ПОЛИСАХАРИДОВ

Белая Н.И., д-р хим. наук, проф., ORCID 0000-0003-3359-3239,
Белый А.В., канд. хим. наук, доц., ORCID 0000-0001-6837-9211,
Конайленко В.А., ORCID 0009-0007-2444-7877,
Сибилева А.Ю., ORCID 0009-0007-3897-247X
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
vlad.konaylenko@gmail.com

Введение. Кверцетин (Flav − OH) является одним из наиболее распространённых растительных флавоноидов с выраженной антирадикальной активностью, обусловленной способностью его фенольных групп взаимодействовать со свободными радикалами. При этом реакционная способность кверцетина может изменяться в присутствии других метаболитов растений, например углеводов (Sacch), за счет образования ковалентных и нековалентных конъюгатов, изучение которых является крайне перспективным для разработки полифункциональных биологически активных добавок и лекарственных препаратов с антирадикальной активностью.

Цель работы – кинетическое и спектральное исследование реакционной способности бинарных композиций кверцетина с олиго- и полисахаридами при взаимодействии с азотцентрированным радикалом 2,2′-дифенил 1-пикрилгидразилом (DPPH$^{\bullet}$) в этаноле при 298±2 К, а также прогнозирование *in silico* острой токсичности исходных компонентов смесей у крыс.

Основная часть. Методом фотоколориметрии установлено, что исследованные углеводы не окисляются радикалом, но способны увеличивать антирадикальное действие кверцетина, проявляя функции синергиста. Синергический эффект количественно характеризовали по усилению антирадикального действия смеси по сравнению с аддитивным действием компонентов (SE).

$$SE = \left(\left(\upsilon_{(0)mix} - \upsilon_{add}\right)/\upsilon_{add}\right) \cdot 100\%,$$

где $\upsilon_{(0)mix}$ – начальная скорость реакции DPPH$^{\bullet}$ со смесью кверцетина и сахарида, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$; $\upsilon_{add} = \upsilon_{(0)Flav-OH} + \upsilon_{(0)Sacch} = \upsilon_{(0)Flav-OH}$ – величина начальной скорости в предположении, что действие смеси аддитивно; $\upsilon_{(0)Flav-OH}$ – начальная скорость реакции DPPH$^{\bullet}$ с кверцетином при ее мо-

лярной концентрации, взятой в смеси, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$; $\upsilon_{(0)Sacch}$ – начальная скорость реакции DPPH$^{\bullet}$ с сахаридом при его молярной концентрации, взятой в смеси, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$; SE_{max} – максимальное значение синергического эффекта смеси, %. Эффект считается зафиксированным, если SE > 0.

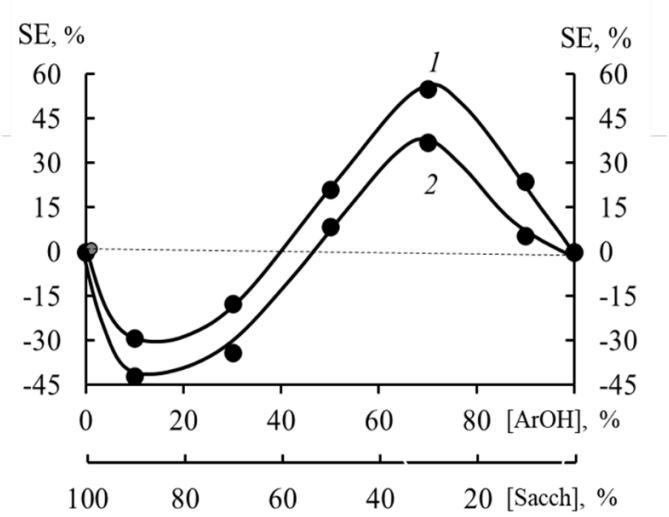


Рис. 1. Диаграмма зависимости синергического эффекта композиции кверцетин-мальтоза от соотношения соответствующих компонентов при суммарной концентрации смеси (г·л$^{-1}$): 1 – 4,75 ·10^{-2}; 2 – 2,5 ·10^{-2}. Растворитель – этанол, T = 298±2 K

Максимальный синергический эффект зафиксировали при соотношении кверцетин–углевод как 7:3 (рис.1). Наиболее высокие SE характерны для смеси кверцетина с арабиногалактаном (127%), а также для впервые предложенных бинарных композиций кверцетина с мальтотриозой (81,4%) и мелицитозой (59,0%).

Для гомологического ряда углеводов, содержащих последовательно увеличивающееся количество остатков глюкозы, установили увеличение синергического эффекта в ряду: глюкоза < мальтоза < мальтотриоза.

В опытах *in silico* методом QSAR в программе GUSAR спрогнозированы значения полулетальной дозы (LD_{50}) исходных компонентов смесей у крыс при внутрибрюшинном (IP), внутривенном (IV), пероральном (Oral) и подкожном (SC) способах введения. Показано, что кверцетин и изученные углеводы не проявляют острой токсичности при введении в организм в концентрациях, при которых полученные композиции (42,21 мг·кг$^{-1}$ кверцетина и 18,0 мг·кг$^{-1}$ углевода) способны проявлять выраженную антирадикальную активность (табл.1).

Механизм синергического действия композиций кверцетина с углеводами, по-видимому, заключается в образовании между ними водородносвязанного комплекса, более активного в отношении радикалов, чем исходные компоненты.

Методами ЯМР- и УФ-спектроскопии доказано образование водородносвязанных комплексов кверцетина с исследованными олиго- и поли-

сахаридами состава 1:1 (Flav–OH…Sacch). Методом Бенеши-Гильдебранда по величинам констант устойчивости ($K_{Flav–OH…Sacch}$) показано (табл. 1), что равновесие процесса смещено в сторону образования ассоциата, а устойчивость комплексов возрастает в ряду моно-, олиго- и полисахаридов.

Таблица 1

Экспериментальные значения антирадикальных эффектов синергизма (SE) бинарных композиций кверцетина с моно-, олиго- и полисахаридами, константы устойчивости комплексов Flav–OH…Sacch ($K_{Flav–OH…Sacch}$) а также прогнозируемые *in silico* величины острой токсичности (LD_{50}) компонентов смеси у крыс при внутрибрюшинном (IP), внутривенном (IV) и подкожном (SC) способах введения

Углевод	SE, %	$K_{Flav–OH…Sacch}$, …..	LD_{50}, мг·кг$^{-1}$		
			IP	IV	SC
Глюкоза	17,1±0,6	2,29±0,08	–	1740	3024
Галактоза	10,2±0,4	3,16±0,11	–	1740	3024
Арабиноза	14,4±0,5	3,6±0,13	–	2040	1995
Фруктоза	16,07±0,6	3,81±0,13	1206	2048	6024
Мальтоза	39,7±1,4	(5,13±0,15)·10^1	1290	2556	7017
Лактоза	43,0±1,5	(1,96±0,07)·10^1	1290	2556	7017
Сахароза	50,9±1,8	(1,03±0,03)·10^1	1936	3725	8042
Мальтотриоза	81,4±2,8	(2,10±0,07)·10^1	1732	2518	8545
Мелицитоза	59,0±2,0	(1,04±0,03)·10^1	2380	3177	8275
Рафиноза	45,8±1,6	(1,00±0,03)·10^1	2761	4508	10550
Стахиоза	25,6±0,9	(2,73±0,09)·10^1	3208	3995	10430
Арабиногалактан	127±5	(6,36±0,19)·10^3	–	–	–

* для кверцетина LD_{50} составляет для IP – 920 мг·кг$^{-1}$, Oral – 1892 мг·кг$^{-1}$.

Заключение. Таким образом, методами фотоколориметрии, ЯМР- и УФ-спектроскопии установлено, что образование водородносвязанных комплексов лежит в основе антирадикального синергического действия смеси кверцетина с олиго- и полисахаридами и приводит к повышению функциональности как углеводного, так и флавоноидного компонентов. Наиболее высокие антирадикальные синергические эффекты характерны для смеси кверцетина с полисахаридом – арабиногалактаном, а также для впервые предложенных бинарных композиций кверцетина с мальтотриозой и мелицитозой. В эксперименте *in silico* спрогнозировано, что компоненты смесей не проявляют острой токсичности на крысах в концентрациях, при которых полученные композиции способны проявлять выраженную антирадикальную активность.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках государственного задания (тема № 1025031300063-2-1.4.3).*

УДК 615.849

ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ЭПОКСИДНО-ТИТАНОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ ПРИ ОДНОСТАДИЙНОМ СИНТЕЗЕ

Верескун А.Д., ORCID 0009-0008-4646-3429,
Лыга Р.И., канд. хим. наук, доц., ORCID 0000-0001-5012-5424,
Михальчук В.М., д-р хим. наук, проф., ORCID 0009-0007-0897-9136,
Мальцева Н.А., ORCID 0009-0008-5916-4727,
Душенко В.В., ORCID 0009-0009-0162-5831
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
nastyave22@gmail.com, lygarita@mail.ru, *dushenko_vlad_2001@mail.ru*

Введение. Эпоксидные полимеры широко применяются как основа композиционных материалов благодаря высокой адгезии, химической стойкости и механической прочности. Введение неорганических оксидных наполнителей, в частности TiO_2, позволяет направленно изменять механические и теплофизические свойства эпоксидной матрицы [1]. Перспективным подходом является формирование титаноксидной фазы непосредственно *in situ* в полимерной системе [2]. В связи с этим представляет интерес одностадийное получение эпоксидно-титаноксидных композитов путем введения тетрабутоксида титана непосредственно в эпоксидно-аминную реакционную смесь.

Цель работы заключалась в получении эпоксидно-титаноксидных композитов простым методом, предусматривающим добавление тетрабутоксида титана в смесь олигомер/отвердитель без предварительного получения золя титаноксидных частиц, а также исследовании теплофизических, структурных и термических свойств полученных материалов.

Основная часть. В качестве полимерной основы использовали эпоксидную смолу ST-3000 и аминный отвердитель Jeffamine T-403. Титаноксидный наполнитель формировали непосредственно в реакционной смеси из тетрабутоксида титана (ТБТ). Для исследования процессов формирования титаноксидной фазы применяли рамановскую и ИК-спектроскопию. Теплофизические свойства пленочных образцов оценивали методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термомеханического анализа, термоокислительную устойчивость – методом термогравиметрического анализа.

Спектроскопические исследования показали, что при выдержке чистого ТБТ на воздухе полосы, относящиеся к органическим фрагментам исходного соединения, практически исчезают. В низкочастотной области рамановского спектра появляются максимумы при 178, 227, 404 и 675 $см^{-1}$, характерные для аморфного диоксида титана. В системе ТБТ/эпоксидная

смола непосредственно после смешения компонентов наблюдается полоса около 404 $см^{-1}$, которая исчезает через сутки. Одновременно в ИК-спектрах отмечается увеличение интенсивности полосы при 657 $см^{-1}$, которое может быть связано с образованием связей Ti–O–Ti. В сформированном эпоксидно-титаноксидном композите наблюдаются колебания связей Ti–O–Ti также в области 675 $см^{-1}$.

Введение сформированного *in situ* титаноксидного наполнителя оказывает заметное влияние на теплофизические свойства эпоксидного полимера. По данным ДСК при содержании 2 масс. % TiO_2 температура стеклования повышается с 69 до 75°C, что согласуется с результатами ТМА. Одновременно наблюдаются снижение относительной деформации пленочных образцов и уменьшение скачка теплоемкости в области α-релаксационного перехода, что свидетельствует об ограничении сегментальной подвижности полимерных цепей и повышении жесткости материала.

По данным термогравиметрического анализа присутствие TiO_2 способствует повышению устойчивости материала к термоокислительной деструкции. Максимум скорости первой основной стадии деградации эпоксидно-аминной сетки смещается с 336 до 343 °C, а на высокотемпературной стадии – с 485 до 491 °C. Наблюдаемые изменения теплофизических и термических характеристик могут быть связаны с межфазным взаимодействием титаноксидного наполнителя с эпоксидной матрицей и ограничением сегментальной подвижности полимерных цепей.

Заключение. Показана возможность одностадийного получения эпоксидно-титаноксидных композитов без предварительного формирования золя частиц наполнителя, дополнительного введения воды и органических растворителей. Введение 2 масс.% TiO_2 приводит к повышению температуры стеклования, снижению относительной деформации и увеличению термоокислительной устойчивости материала. Полученные результаты подтверждают перспективность данного подхода для получения эпоксидно-титаноксидных композитов с улучшенными теплофизическими и термическими свойствами.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена в рамках государственного задания с номером регистрации 1025031300099-7-1.4.4.*

Список литературы

1. Mechanical and Thermophysical Properties of Epoxy Nanocomposites with Titanium Dioxide Nanoparticles / Y. S. Bukichev, L. M. Bogdanova, V. A. Lesnichaya [et al.] // Applied Sciences. – 2023. – Vol. 13, № 7. – Art. 4488. – DOI 10.3390/app13074488.
2. Xie, Q. Enhanced dielectric properties of titanium Dioxide/Epoxy nanocomposites with different filler crystal form / Q. Xie // Materials Letters. – 2024. – Vol. 366. – Art. 136521. – DOI 10.1016/j.matlet.2024.136521.

УДК 546.26:544.03:543.42

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ ОКСИДА ГРАФИТА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБАХ СУШКИ

Гнатовская В.В., ORCID 0009-0002-3855-620X,
Осколкова О.Н., ORCID 0009-0007-5512-5299,
Хомутова Е.В., канд. биол. наук, ORCID 0000-0001-8568-5288
ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
г. Донецк, РФ
vicktoria.gnatovskaya@yandex.ru, Oskolkovaoksana1@yandex.ru,
ek.khomutova75@yandex.ru

Введение. Кислородосодержащие группы оксида графита (ОГ) определяют его гидрофильность, диспергируемость, реакционную способность и оптические свойства [1, 2]. Условия удаления воды после синтеза могут изменять взаимное расположение листов и доступность кислородсодержащих групп.

Цель работы – сопоставить функциональный состав и оптические свойства ОГ, высушенного при 50 °С и сублимационным способом, и оценить, насколько выбор способа удаления воды отражается на характеристике полученного материала.

Материалы и методы. ОГ синтезировали модифицированным методом Хаммерса [3] и разделяли на две части: одну высушивали при 50 °С (ОГП), вторую – сублимационным методом (ОГС). Образцы исследовали методами ИК-, УФ-спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА). Кислородсодержащие группы определяли титрованием по Боэму [4], ширину запрещенной зоны по методу Тауца [5].

Результаты и обсуждение. Суммарное содержание функциональных групп практически одинаково: 1,90 ммоль/г для ОГП и 1,89 ммоль/г для ОГС (табл. 1). При этом в ОГС содержание карбоксильных групп возрастает в 2,2 раза – с 0,10 до 0,22 ммоль/г, а содержание гидроксильных групп снижается с 0,38 до 0,28 ммоль/г. Количество лактонных и ангидридных групп различается незначительно (1,42 и 1,39 ммоль/г).

Таблица 1

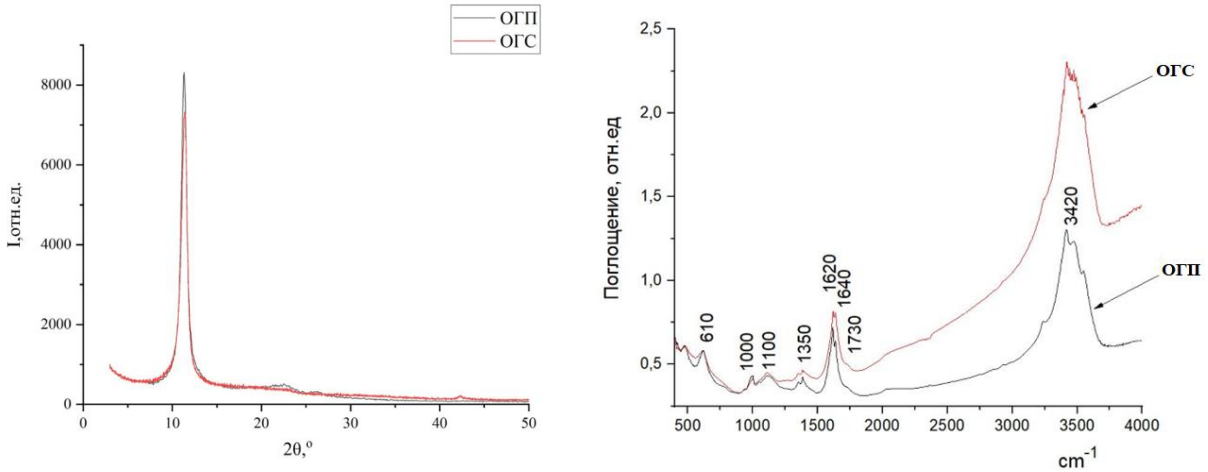
Содержание кислородосодержащих функциональных групп в образцах ОГ, ммоль/г

Образец	**Общее количество**	**Карбокси-группы**	**Лактонные и ангидридные группы**	**Гидрокси-группы**
ОГП	1,90	0,10	1,42	0,38
ОГС	1,89	0,22	1,39	0,28

Согласно результатам РФА (рис. 1а), сублимационная сушка ОГ способствует формированию менее плотной упаковки слоёв: у образца ОГС

межплоскостное расстояние d_{002} достигает 0,83 нм – это выше, чем у образца ОГП (0,78 нм). Кроме того, в пачке слоёв у ОГС содержится 9-10 полиареновых слоёв, тогда как у ОГП их число заметно больше – 17-18.

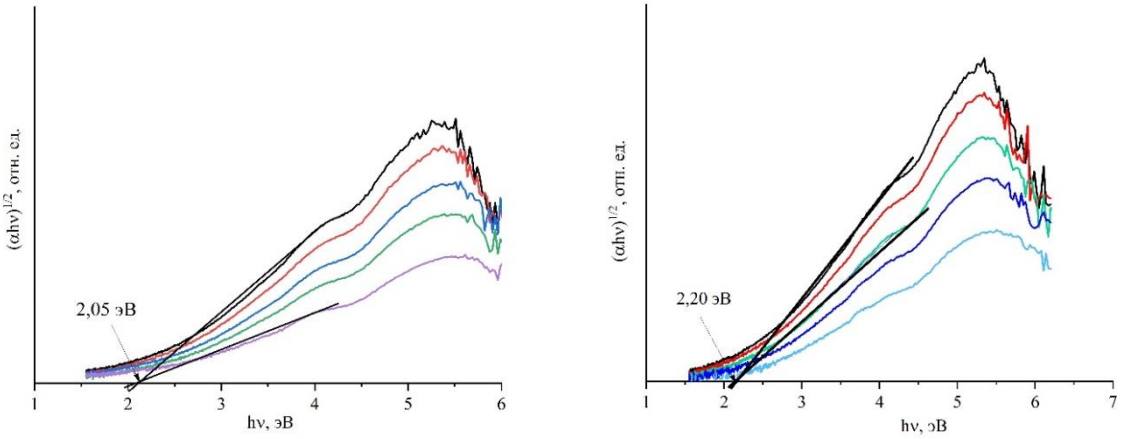
На ИК-спектрах обоих образцов сохраняется набор полос, характерный для окисленного углеродного материала (рис. 1б). Область около 3420 $см^{-1}$ связана с колебаниями связи О–Н; сигнал 1730 $см^{-1}$ – с карбонильными фрагментами; полосы 1620–1640 $см^{-1}$ включают вклад С=С и воды; область 1000–1350 $см^{-1}$ отражает связи С–О.



а) б)

Рис. 1. РФА (а) и ИК-спектры (б) образцов ОГП и ОГС

УФ-спектры серий разведений имеют сходную форму: коротковолновый максимум сменяется постепенным уменьшением поглощения. Для оценки оптической свойств ОГ данные УФ-спектров преобразованы в координаты Тауца, а линейные участки экстраполированы к оси энергии фотона (рис. 2).



а) б)

Рис. 2. Графики Тауца для образцов ОГП (а) и ОГС (б)

Для ОГС значение ширины запрещенной зоны составляет 2,20 ± 0,05 эВ и превышает соответствующий показатель ОГП

2,05 ± 0,03 эВ на 0,15 эВ, что соответствует приблизительно 7 %. Сдвиг может быть связан с изменением сопряженных sp^2-участков и перераспределением кислородных групп.

Заключение. Полученные результаты показывают, что условия сушки в большей степени определяют соотношение отдельных типов кислородсодержащих групп и оптические свойства ОГ, тогда как их общее содержание изменяется незначительно. Сублимационная сушка сохраняет общее количество кислородных центров на уровне термически высушенного образца, но сопровождается увеличением содержания карбоксильных групп и уменьшением содержания гидроксильных групп. Одновременно ширина запрещенной зоны возрастает с 2,05 ± 0,03 до 2,20 ± 0,05 эВ. Таким образом, выбранный способ удаления воды является значимым параметром подготовки ОГ, который необходимо учитывать при его дальнейшей функционализации, получении дисперсных систем и разработке материалов с требуемыми оптическими характеристиками.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема «Получение и анализ супрамолекулярных и легированных углеродных структур с промышленно полезными свойствами» (FRES-2026-0015).*

Список литературы

1. Dreyer, D. R. The chemistry of graphene oxide / D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff // Chemical Society Reviews. – 2010. – Vol. 39. – P. 228–240. – DOI 10.1039/B917103G. – EDN RNRTUX.
2. Eda G. Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics / G. Eda, M. Chhowalla // Advanced Materials. – 2010. – Vol. 22. – P. 2392–2415. – DOI 10.1002/adma.200903689. – EDN MZWDVB.
3. Oskolkova O. Novel Insights into the Structure and Reduction of Graphene Oxide: A Case of Thiourea / O. Oskolkova, V. Gnatovskaya, D. Trush, E. Vylivok, E. Khomutova, L. Fershtat, A. Larin // Materials. – 2025. – Vol. 18, Is. 22. – Art. No. 5135. – 18 p.– DOI 10.3390/ma18225135. – EDN WAGEIN.
4. Петренко, Д. Б. Модифицированный метод Боэма для определения гидроксильных групп в углеродных нанотрубках / Д. Б. Петренко // Вестник Московского государственного областного университета. – 2012. – Т. 1. – С. 157–160. – DOI 10.18384/2224-0209-2012-1-627. – EDN OQOVZT.
6. Makuła P. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra / P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk //The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2018. – Vol. 9, Is. 23. – P. 6814–6817. – DOI 10.1021/acs.jpclett.8b02892. – EDN YTXWZD.

УДК 552.573: 547.495.2/. 547.291: 54-414

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТОЙ И МОЧЕВИНОЙ

***Гуляева В.В.*[1,2], *Зеленский М.Ю.*[1],** ORCID 0009-0006-1620-8799,
***Лозинский Н.С.*[1],** канд. техн. наук, ст. научн. сотр.,
ORCID 0000-0001-6119-6359,
[1]ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, РФ
[2]ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
lera.gulyayeva.08@bk.ru, myz29@yandex.ru, lozinsky58@mail.ru

Введение. Адсорбционные материалы из антрацита с микропорами от 0,7 до 2,5 нм получают способом химической активацией этого угля минеральными кислотами [1]. Азотирование активированного таким образом антрацита позволяет улучшить поглощающие свойства нового сорбента [2]. В развитие этого подхода нами предложены азотирующие агенты – соли мочевины (нитрат и оксалат) [3]. Однако сведений об использовании для этой цели формиата мочевины нами в литературе не найдены.

Цель. Получить сорбционные материалы в системе «антрацит–муравьиная кислота–мочевина» и исследовать их адсорбционные свойства.

Основная часть. Объекты исследования**:** антрацит фракции 0,63–1,0 мм шахты «Шахтерская-Глубокая» (ГП «Торезантрацит» г. Шахтерск, ДНР, пласт h8, класс П), мочевина ($(NH_2)_2CO$, ч.д.а., ООО «НПФ Невский химик») и муравьиная кислота (CH_2O_2, х.ч. 85%» АМК-Групп»).

Химическую модификацию проводили двумя способами: серия 1 – кипячение в муравьиной кислоте (первый этап) с последующей пропиткой раствором мочевины (второй этап); серия 2 – обратный порядок проведения этапов (сначала импрегнирование мочевиной, затем муравьиной кислотой). Термообработку проводили в трубчатой печи при температурах 350, 600, 800 ˚С и выдержкой 2 ч.

Всего было получено 8 образцов композитов в системе «антрацит–муравьиная кислота–мочевина».

Эффективность полученных композитов как сорбентов испытывали по: метиленовому голубому (МГ) в мг на 1 г образца спектрофотометрическим методом по ГОСТ 4453-74 и отношению к парам бензола (масса бензола, поглощенного 1 г угля в изотермичных условиях) эксикаторным методом [4].

Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты испытания сорбционных свойств полученных композитов

Образцы			МГ мг/ 1 г образца	Адсорбция по бензолу	
№	Состав	температура обработки, °С		мас. % (4 ч)	мас. % (12 ч)
1	А + CH_2O_2 + р-р $(NH_2)_2CO$	без термообработки	347	0,0176	0,0173
2	А + р-р $(NH_2)_2CO$ + CH_2O_2	то же	346	0,0207	0,0251
3	А + CH_2O_2 + р-р $(NH_2)_2CO$	350	334	0,0213	0,0246
4	А + CH_2O_2 + р-р $(NH_2)_2CO$	600	346	0,0186	0,0220
5	А + CH_2O_2 + р-р $(NH_2)_2CO$	800	326	0,0240	0,0273
6	А + р-р $(NH_2)_2CO$ +CH_2O_2	350	392	0,0169	0,0222
7	А + р-р $(NH_2)_2CO$ +CH_2O_2	600	380	0,0170	0,0220
8	А + р-р $(NH_2)_2CO$ +CH_2O_2	800	404	0,0206	0,0236

Из приведенных результатов следует, что:

– изменения порядка пропитки раствором $(NH_2)_2CO$ и CH_2O_2 практически не влияет на адсорбционные свойства получаемых композитов (образцы 1 и 2);

– образцы 6–8 показывают более высокие значения (380 – 404 мг/г) по сравнению с образцами 3–5 (326 – 346 мг/г) и образцами без термообработки образцы 1–2 (346 – 347 мг/г). Наибольшее значение – 404 мг/г – достигнуто для образца 8, полученного при 800˚С. Это может быть связано с тем, что предварительная обработка мочевиной способствует лучшему закреплению азотсодержащих групп, которые в дальнейшем участвуют в формировании мезопор.

– термообработка образцов, полученных по схеме получения образца 1, приводит сначала к незначительному повышения адсорбционной активности по МГ, но затем к снижению до уровня ниже, чем у образца прокаленного при 350 °С

– для образцов 3–5 с ростом температуры от 350 до 800˚С адсорбция МГ снижается (с 334 до 326 мг/г), тогда как для образцов 6–8, наоборот, растёт (с 392 до 404 мг/г). Это указывает на различный механизм структурообразования в зависимости от порядка пропитки. Адсорбция паров бензола при этом изменяется незначительно (в пределах 0,017 – 0,027 мас. %), что говорит о преимущественном влиянии модификации на мезопористость, а не микропористость.

Заключение. Модифицирование антрацитов шахты «Глубокая» CH_2O_2 и $(NH_2)_2CO$ позволяет изменять соотношение микро- и мезопор, а также сорбционную способность по отношению к органическим загрязни-

телям. Ранее было показано [5], что модифицирование активированного антрацита $C_2H_2O_4$ увеличивает адсорбцию по МГ до 451 мг/г. В нашей работе обработка CH_2O_2 и $(NH_2)_2CO$ также привела к росту адсорбции МГ (до 404 мг/г), что подтверждает вывод о роли кислород- и азотсодержащих групп в формировании мезопор.

Согласно [3], обработка оксалатом мочевины повышает сорбцию за счёт азотсодержащих центров. В нашем случае образцы серии 2 действительно показала лучшие результаты по МГ, что согласуется с этими представлениями.

Максимальные значения адсорбции, описанные для углей, активированных KOH при 750–800 °C, достигают 1996 мг/г по МГ [6]. В настоящей работе использовалась более мягкая схема без агрессивных активаторов. Полученные значения (326–404 мг/г) ниже, однако предложенный подход позволяет снизить энергозатраты и выявить закономерности в области средних температур.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № FRES-2026-0015 «Получение и анализ супрамолекулярных и легированных углеродных структур с промышленно полезными свойствами».*

Список литературы

1. Чесноков, Н.В. Получение углеродных сорбентов химической модификацией ископаемых углей и растительной биомассы/ Н.В. Чесноков, Н.М. Микова, И.П. Иванов, [и др.] // Журн. СФУ. Химия. – 2014. – Т. 7, № 1. – С. 42–53 URI https://elib.sfukras.ru/handle/2311/10272.
2. Zhang, Ch. Nitrogen doped coal with high electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction/ Ch. Zhang, Yu. Xie, H. Deng, et al. // Eng. Sci. 2019. Vol. 8. P. 39–45. https://doi.org/10.30919/es8d516.
3. Лозинский, Н.С. Взаимодействие мочевины и ее солей с активированным антрацитом при нагревании / Н.С. Лозинский, Я.А. Мороз, М.Ю. Зеленский, [и др.] // Химия твердого топлива / Solid Fuel Chemistry. – 2026. – № 6. – С. 708–724. DOI 10.7868/S3034607X26060091
4. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. – М.: Химия. – 1984. – 592 с.
5. Невечеря О.И., Лозинский Е.Н., Зеленский М.Ю., Лозинский Н.С. Адсорбционные свойства модифицированного щавелевой кислотой активированного паром антрацита // Тезисы докладов. — Донецк, 2025. — С. 1–5.
6. Xiaodong, Y. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review/ Y. Xiaodong, W. Yongshan, Z. Yulin, et al. // Chemical Engineering Journal. — 2019. — P. 608–621.

УДК 66.081.3

АНАЛИЗ ПОТЕНЦИАЛА АГРОПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ КАК ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО ИСТОЧНИКА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Джигола Л.А., канд. хим. наук, доц., ORCID 0009-0009-1125-0818,
Зульфикарова А.Г.,
Кострыкина А.А.
ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет им. В.Н. Татищева»,
г. Астрахань, РФ
djegola@mail.ru

Введение. Нарастающие объёмы образования отходов производства и потребления превратились в одну из наиболее острых проблем современной экологии и химии окружающей среды. Накопление промышленных и бытовых отходов ведёт к загрязнению почв, водных объектов и атмосферы, поэтому всё большее значение приобретают современные методы их переработки и вторичного использования. Особую актуальность эта проблематика имеет для регионов с интенсивной хозяйственной деятельностью, к которым относится и Астраханская область. Её положение в нижнем течении Волги, наличие многочисленных дельтовых водотоков и выход реки к Каспийскому морю определяют высокую значимость водных ресурсов для сельского и рыбного хозяйства, водоснабжения и других отраслей. Одним из направлений вторичного использования отходов является получение на их основе сорбционных материалов для очистки воды. С химической точки зрения сорбция связана с взаимодействием компонентов загрязнённой воды с поверхностью сорбента и функциональными группами, способными связывать ионы металлов, анионы и органические соединения. Эффективность сорбционного материала определяется его химическим составом и состоянием поверхности, а также пористостью, удельной поверхностью, размером частиц и другими параметрами. В настоящее время значительный интерес вызывают сорбенты растительного происхождения. Их использование позволяет одновременно решать две задачи: сокращать объём отходов, вовлекая их в переработку, и получать доступное сырьё, содержащее целлюлозу, лигнин и другие компоненты, обладающие сорбционными свойствами [1, 2].

Цель. Данное исследование просвещено анализу физико-химических и сорбционных характеристик растительных сорбентов.

Основная часть. В качестве объекта исследования были выбраны опилки липы и скорлупа арахиса. Для проведения исследования сорбенты промывали дистиллированной водой, высушивали в сушильном шкафу при 105-110°С до постоянной массы, просеивали. Отбирали фракцию 3-5 мм.

Физико-химические характеристики растительных сорбентов определяли с использованием стандартных методик и ГОСТ: измеряли удельную поверхность, суммарный объём пор по воде и ацетону, насыпную плотность, массовую долю воды, зольность и pH водной вытяжки.

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы:

1. Найденный суммарный объем пор по воде [3] для опилок липы составляет 3,509 $см^3/г$. Результат является высоким показателем и свидетельствует о развитой макропористой структуре, обеспечивающей хороший доступ сорбата к поверхности. Для скорлупы арахиса суммарный объем пор по воде – 1,671 $см^3/г$. Данный показатель в два раза ниже.
2. Пористость по ацетону для опилок липы оказалась ниже, чем по воде – 2,8 $см^3/г$, что указывает на гидрофильный характер поверхности опилок. Для скорлупы арахиса наблюдается противоположная зависимость – 4,7 $см^3/г$, что позволяет предположить гидрофобный характер поверхности скорлупы арахиса.
3. Насыпная плотность [4] опилок липы очень низкая – 44,4 $кг/м^3$, что характерно для волокнистых материалов с экстремально высокой пористостью и рыхлостью. Чем рыхлее материал, тем больше площадь контакта с загрязнителем на единицу массы. Это может обеспечивать высокую скорость сорбции и большую сорбционную ёмкость, что подтверждается экспериментально. Для скорлупы арахиса при указанной влажности – 374,5 $кг/м^3$, данный показатель является выше среднего результата по литературным данным (329 $кг/м^3$ при влажности 4,5%), что означает, что в единице объема будет больше материала. Следовательно, это позволит прогнозировать корректировки режимов переработки при использовании скорлупы в качестве наполнителя, сырья для брикетов или сорбента.
4. Массовая доля воды в воздушно-сухих опилках составила 17,0 % – типичное значение для древесных материалов, что в примерно три раза выше, чем у скорлупы арахиса – 5,97 %.
5. Показатель pH водной вытяжки для исследуемых сорбентов находится в слабокислой среде (опилки липы – 4,88, скорлупа арахиса – 5,54), что вероятно обусловлено наличием карбоксильных и фенольных групп.
6. Низкое содержание минеральных примесей, зольность [5], свидетельствует о нативной органической природе материала (зольность скорлупы арахиса – 2,24 %, для опилок липы зольность практически определить невозможно).
7. Удельная поверхность исследуемых растительных сорбентов, определенная по адсорбции красителей кристаллического фиолетового (к/ф) и метиленового голубого (м/г), является высоким показателем для природных сорбентов. Для опилок липы ($S_{уд}$ (по к/ф) = 626,32 $м^2/г$; $S_{уд}$ (по м/г) = 545,01 $м^2/г$) данные показатели в 1,5-2 раза выше, чем для скорлупы арахиса ($S_{уд}$

(по к/ф) = 282,66 $м^2/г$; $S_{уд}$ (по м/г) = 392,91 $м^2/г$), что обусловлено более низкой насыпной плотностью.

8. Исследование катионной (СЕС по H^+) и анионной (СЕС по OH^-) сорбционной ёмкости сорбентов, позволяет отметить их амфотерность, но с резким преобладанием основных (анионообменных) центров. Это позволяет предположить, что они будут эффективно связывать анионы (фосфаты, нитраты, сульфаты, фториды, хроматы, арсенаты и т.п.) и значительно слабее — катионы (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} и др.). Для сорбции анионов, результаты выглядят очень перспективно: 6 ммоль/г (опилки липы) и 7 ммоль/г (скорлупа арахиса) — это уровень хороших анионообменных смол. Для поглощения катионов: ёмкость ограничена 1,5 ммоль/г (опилки липы) - 2 ммоль/г (скорлупа арахиса), что всё же выше, чем у многих биоуглей, но значительно уступает специализированным катионитам. Для усиления катионообменной способности возможна дополнительная модификация поверхности данных сорбентов. Установлено, что $СЕС_{OH^-} >> СЕС_{H^+}$ для обоих сорбентов, следовательно точка нулевого заряда смещена в щелочную область, и поверхность положительно заряжена в широком диапазоне pH. Таким образом опилки липы и скорлупа арахиса — сильноосновные анионообменники с умеренной катионообменной способностью.

Заключение. Проведённое исследование подтвердило, что опилки липы и скорлупа арахиса являются перспективным растительным сырьём для получения сорбентов с анионной функцией. Указанные отходы сельскохозяйственного производства представляют собой доступное и дешёвое вторичное сырьё, перспективное для очистки водных объектов от широкого спектра загрязняющих веществ.

Список литературы

1. Abdolali, A. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review / A. Abdolali, W. S. Guo, H. H. Ngo, S. S. Chen, N. C. Nguyen, K. L. Tung // Bioresource Technology. — 2014. — Vol. 160. — P. 57-66.
2. Kainth, S. Green sorbents from agricultural wastes: A review of sustainable adsorption materials / S. Kainth, P. Sharma, O. P. Pandey // Applied Surface Science Advances. — 2024. — Vol. 19. — Art. 100562.
3. ГОСТ 17219-71. Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде. — Введ. 1973-01-01. — М.: Изд-во стандартов, 1971. — 4 с.
4. ГОСТ 16190-70. Сорбенты. Метод определения насыпной плотности. — Введ. 1971-07-01. — М.: Изд-во стандартов, 1970. — 4 с.
5. ГОСТ 12596-67. Угли активные. Метод определения массовой доли золы. — Введ. 1967-07-01. — М.: Изд-во стандартов, 1967. — 4 с.

УДК 542.06

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ПРОФИЛИРОВАНИЕ И *IN SILICO* ПРОГНОЗ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ ЭКСТРАКТОВ *CYSTOSEIRA BARBATA*

Дмитриев Л. С., ORCID 0000-0001-9309-623X;
Барсукова М.А., ORCID 0000-0001-8400-2318
Хомутов Е. В., канд. хим. наук, ст. научн. сотр.,
ORCID 0000-0001-5621-0304,
Хомутова Е. В., канд. биол. наук, ст. научн. сотр.,
ORCID 0000-0001-8568-5288
ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, РФ
leon19911991@yandex.ru, barsuk.vlesu@yandex.ru, ek.khomutova75@yandex.ru

Введение. Бурые водоросли рода *Cystoseira* представляют интерес как источник биологически активных соединений, среди которых особое место занимают полифенолы, в том числе флоротаннины. Для отдельных представителей этой группы экспериментально описан широкий спектр биологических эффектов, включающий антиоксидантную, противовоспалительную, нейропротекторную и другие виды активности [2]. Природные продукты морских водорослей также рассматриваются как перспективные агенты, способные влиять на процессы окислительного стресса, липидного обмена и состояния сосудистой системы [3].

Ранее нами установлено, что водный экстракт *Cystoseira barbata* содержит значительное количество фенольных соединений, тогда как 70%-ный водно-этанольный экстракт характеризуется более выраженной антирадикальной активностью [1]. Выявленное несоответствие позволяет предположить, что функциональные свойства экстрактов определяются не только суммарным содержанием полифенолов, но и структурным составом извлекаемых соединений. Это обусловливает необходимость более детального изучения компонентного состава экстрактов и оценки биологического потенциала предполагаемых индивидуальных соединений.

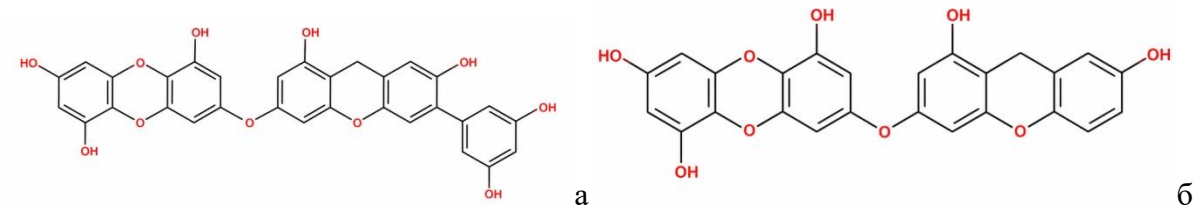
Цель работы — сравнительная характеристика компонентного состава водного и 70%-ного водно-этанольного экстрактов *C. barbata* методом жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием и прогноз потенциальной биологической активности предложенных структурных кандидатов с использованием веб-ресурса PASS Online.

Материалы и методы. Водный и 70%-ный водно-этанольный экстракты получали из высушенного сырья *C. barbata* по ранее разработанной методике [1]. Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на системе Agilent 1260 Infinity с времяпролётным масс-спектрометром Agilent

6230 TOF LC/MS. Использовали колонку Poroshell 120 EC-C18 (4,6 × 50 мм, 2,7 мкм), систему ацетонитрил–вода с 0,1% муравьиной кислоты при скорости потока 0,4 мл/мин. Регистрацию осуществляли в режиме положительной электроспрей-ионизации в диапазоне m/z 50–2000.

На основании совокупности ранее полученных результатов качественных реакций, УФ- и ИК-спектроскопии, данных хромато-масс-спектрометрического анализа и сопоставления с литературными сведениями были предложены структуры-кандидаты флоротаннинoподобного типа. Для оценки их потенциальных функциональных свойств использовали PASS Online. Программа осуществляет прогноз спектра биологической активности на основании структурной формулы и анализа зависимостей «структура–активность»; результаты представлены значениями Pa и Pi. Более высокое значение Pa при низком Pi соответствует большей вероятности экспериментального обнаружения данного вида активности, однако не характеризует количественную выраженность эффекта [4].

Результаты и обсуждение. Масс-спектрометрические профили исследованных экстрактов значительно различались. Для 70%-ного водно-этанольного экстракта зарегистрирован интенсивный ранний хроматографический пик с временем удерживания около 1,48 мин; в спектре отмечены, в частности, ионы *m/z* 101,1332; 147,1105; 246,2873; 273,214 и 570,577 (рис. 1.а.). Для водного экстракта характерна более сложная совокупность сигналов, включавшая ионы m/z 127,0465; 128,0427; 129,0432; 224,9914; 288,9748; 303,2576; 432,3597 и 476,395 (рис.1.б.).



а б

Рис.1. Структурные кандидаты флоротанинподобного типа, исследованные для 70%-ного водно-этанольного экстракта (1.а.) и водного экстрактов (1.б.)

Сложность полученных профилей и отсутствие диагностических MS/MS-спектров не позволяют однозначно идентифицировать индивидуальные вещества непосредственно в составе цельных экстрактов. Вместе с тем результаты качественного анализа и ранее полученные УФ- и ИК-характеристики согласуются с присутствием полифенольных соединений флоротаннинoподобного типа.

Для предложенных структур-кандидатов проведён прогноз потенциальной биологической активности с использованием PASS Online.

Оба соединения, согласно результатам анализа «структура–активность», должны обладать свойствами агонистов целостности мембран, за счет предотвращения перекисного окисления липидного бислоя. Показатель «membrane integrity agonist» для структуры (1.а.) Pa = 0,942, Pi = 0,004, а для структуры (1.б.) Pa = 0,961, Pi = 0,003.

С позиции, установленной ранее антирадикальной активности особый интерес представляет прогноз способности ингибировать процессы перекисного окисления липидов, а совокупность прогнозируемых воздействий на мембранные процессы расширяет возможный спектр функциональных свойств исследуемых соединений. Это согласуется с литературными данными о многообразии биологической активности флоротаннинов бурых водорослей [2, 3]. При этом результаты PASS следует рассматривать как инструмент выбора приоритетных направлений дальнейшего исследования: прогноз относится к предложенным молекулярным структурам и не является подтверждением ни их присутствия в исследуемых экстрактах, ни реализации соответствующего биологического эффекта.

Заключение. Различия между содержанием суммы фенольных соединений, антирадикальной активностью и хромато-масс-спектрометрическими профилями водного и водно-этанольного экстрактов *C. barbata* свидетельствуют о разнообразии их компонентного состава. *In silico* анализ предложенных флоротаннинoподобных структур показал наличие потенциально значимых видов биологической активности, в том числе связанных с перекисным окислением липидов и мембранными процессами. Полученные результаты обосновывают переход от исследования цельных экстрактов к направленному фракционированию с последующей структурной идентификацией компонентов и экспериментальной валидацией прогнозируемых эффектов.

Список литературы

1. Скрининг, количественное определение содержания суммы фенольных соединений и оценка их антиоксидантных свойств в экстрактах бурых водорослей рода Cystoseira / Е. В. Хомутов, М. А. Вернидуб, Е. В. Хомутова [и др.] // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. — 2025. — Т. 28, № 12. — С. 19–27. — DOI 10.29296/25877313-2025-12-03.
2. Dieckol: a brown algal phlorotannin with biological potential / D. K. Rajan, K. Mohan, S. Zhang, A. R. Ganesan // Biomedicine & Pharmacotherapy. — 2021. — Vol. 142. — Art. 111988. — DOI 10.1016/j.biopha.2021.111988.
3. Ryu, B. Seaweeds and their natural products for preventing cardiovascular associated dysfunction / B. Ryu, Y.-S. Kim, Y.-J. Jeon // Marine Drugs. — 2021. — Vol. 19, no. 9. — Art. 507. — DOI 10.3390/md19090507.
4. Предсказание спектров биологической активности органических соединений с помощью веб-ресурса PASS Online / Д. А. Филимонов, А. А. Лагунин, Т. А. Глориозова [и др.] // Химия гетероциклических соединений. — 2014. — № 3. — С. 483–499. — DOI 10.1007/s10593-014-1496-1.
5. Identification of phlorotannins in the brown algae Saccharina latissima and Ascophyllum nodosum by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to high-resolution tandem mass spectrometry / R. R. R. Sardari, J. Prothmann, O. Gregersen [et al.] // Molecules. — 2021. — Vol. 26, no. 1. — Art. 43. — DOI 10.3390/molecules26010043.

УДК 544.43:547.565

ФЕНОЛЬНО-САХАРИДНЫЕ АССОЦИАТЫ: АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ

Качалова Е.А., ORCID 0000-0001-8587-6359,
Белая Н.И., д-р хим. наук, проф., ORCID 0000-0003-3359-3239,
Белый А.В., канд. хим. наук, доц., ORCID 0000-0001-6837-9211
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
bbkatyy@mail.ru

Введение. Природные фенолокислоты и их производные привлекают внимание химиков, биологов и фармацевтов в связи с их высокой антирадикальной активностью и возможностью создания на их основе новых эффективных лекарственных препаратов. Особый интерес представляют бинарные композиции данных соединений с углеводами как первичными метаболитами растений, способными проявлять функции синергистов в реакции фенолкарбоновых и гидроксикоричных кислот (HOOCArOH) со свободными радикалами.

Цель работы − исследовать антирадикальную активность (АРА) бинарных композиций HOOCArOH с галактозой (Gal), а также устойчивость образующихся фенольно-сахаридных комплексов и токсичность исходных компонентов.

Обсуждение результатов. Характеристикой АРА композиций и их компонентов является начальная скорость реакции ($\upsilon_{(0)}$) вещества с 2,2′-дифенил-1-пикрилгидразилом (DPPH$^{\bullet}$) при T = 298±2 K в солянокислом буфере с pH 2, определенная методом фотоколориметрии.

Синергический эффект (SE), определенный по начальным скоростям рассчитывали по уравнению:

$$SE = \left(\left(\upsilon_{(0)mix} - \upsilon_{add}\right)/\upsilon_{add}\right) \cdot 100\% = (\Delta\upsilon/\upsilon_{add}) \cdot 100\%,$$

где $\upsilon_{(0)mix}$ − начальная скорость реакции DPPH$^{\bullet}$ со смесью HOOCArOH и Gal, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$; $\upsilon_{add} = \upsilon_{(0)HOOCArOH} + \upsilon_{(0)Gal}$ − начальная скорость реакции в предположении, что действие смеси аддитивно (экспериментально установлено, что $\upsilon_{(0)Gal} = 0$), моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$; $\upsilon_{(0)HOOCArOH}$ − начальная скорость реакции в присутствии HOOCArOH при молярной концентрации, взятой в смеси, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$; $\upsilon_{(0)Gal}$ − начальная скорость реакции в присутствии Gal при молярной концентрации, взятой в смеси, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$.

Наиболее выраженный антирадикальный синергический эффект (> 50 %) проявили композиции фенолокислота−галактоза состава 7:3 на основе ди- и тригидроксибензойных кислот (табл. 1).

Таблица 1

Максимальные эффекты синергизма (SE_{max}) бинарных композиций HOOCArOH–галактоза (7:3, суммарная концентрация $8 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в реакции с DPPH$^{\bullet}$; экспериментальные константы устойчивости фенольно-сахаридных комплексов состава 1:1 в буфере pH 2 (K_{stab}, л/моль) при 298±2 K, а также энергии ионизации комплексов ($E_{I(complex)}$) и исходных компонентов (E_I), рассчитанные методом DFT в воде при 298 K и 1 атм; прогнозируемая *in silico* (GUSAR) полулетальная доза (LD_{50}, мг/кг) острой пероральной токсичности для крыс при пероральным (Oral) и внутривенном (IV) способах введения HOOCArOH и галактозы

Соединение	SE_{max}, %	$K_{stab} \cdot 10^{-3}$, л/моль	E_I, эВ	$E_{I(complex)}$, эВ	Oral	IV
					LD_{50}, мг/кг	
синаповая кислота	75.0±2.3	(1.50±0.04)	5.77	5.74	1796	66
гентизиновая кислота	74.1±2.3	(2.12±0.06)	5.78	5.78	1685	332
феруловая кислота	76.0±2.3	(1.85±0.06)	5.79	5.70	2004	214
кофейная кислота	67.3±2.3	(1.56±0.05)	5.86	5.81	2386	362
пирокатеховая кислота	64.2±2.3	(1.14±0.05)	5.96	5.86	1282	302
3-пирогаллолкарбоновая кислота	63.0±2.3	(1.25±0.04)	5.98	5.82	2096	387
сиреневая кислота	61.4±1.8	(1.38±0.04)	6.00	5.90	1722	241
протокатеховая кислота	54.0±1.8	(1.30±0.05)	6.08	5.89	1897	369
галловая кислота	51.0±1.8	(1.30±0.05)	6.09	5.96	1606	466
пара-кумаровая кислота	29.5±0.8	(0.830±0.033)	6.19	6.02	2181	303
орто-кумаровая кислота	27.8±0.8	(0.910±0.027)	6.21	6.00	2071	281
мета-кумаровая кислота	24.5±0.8	(0.874±0.026)	6.25	6.05	2224	251
4-гидроксибензойная кислота	5.81±0.13	(0.723±0.029)	6.46	6.17	2291	276
Галактоза	-	-	6.89	-	5115	1740

Путем симуляции биологического экспериментая *in silico* в программе GUSAR была спрогнозирована оценка острой токсичности на крысах фенолокислот и галактозы. Установлено, что концентрации компонентов смеси (8.6−11.1, 4.3 мг/кг), при которых они проявляют синергический антирадикальный эффект, на 1–3 порядка ниже расчетных значений их полулетальной дозы (LD_{50}) для перорального и внутривенного способов введения в организм крысы (Табл. 1).

Методами ЯМР- и УФ-спектроскопии показали, что механизм синергического действия смеси заключается в образовании водородносвязанного комплекса фенолокислота–галактоза, более эффективно дезактивирующего радикал, чем исходные компоненты.

Методом молярных отношений при pH 2 установили стехиометрический состав фенольно-галактозных ассоциатов, равный 1:1. Концентрационные константы устойчивости (K_{stab}) были определены с использованием классического уравнения Бенеши-Гильдебранда (Табл. 1). По их величинам видно, что равновесие реакции смещено в сторону образования ассоциата. Наиболее устойчивыми являются комплексы с участием синаповой (K_{stab} =1.50·10^3 л·моль$^{-1}$), гентизиновой (K_{stab}=2.12·10^3 л·моль$^{-1}$) и феруловой (K_{stab} =1.85·10^3 л·моль$^{-1}$) кислот.

Характеристикой восстановительных свойств образующихся водородносвязанных комплексов фенолокислота–галактоза является энергия ионизации молекулы, рассчитанная методом DFT в программе ORCA 6.0.0. Видно (Табл. 1), что для всех исследованных ассоциатов значение $E_{I(complex)}$ меньше, чем E_I фенолокислот и галактозы, что указывает на их повышенную способность к восстановлению DPPH$^{\bullet}$. Наиболее низкие значения энергии ионизации (5.70–5.78 эВ в водной фазе) зафиксированы для комплексов галактозы с синаповой, гентизиновой и феруловой кислотами. Установлена обратно пропорциональная зависимость между SE и $E_{I(complex)}$ с коэффициентом корреляции 0.970.

Заключение. Таким образом, совокупность полученных данных позволяет заключить, что водородносвязанные комплексы фенолкарбоновых и гидроксикоричных кислот с галактозой обладают высокой восстановительной способностью, что определяет их выраженный синергический антирадикальный эффект. Отсутствие токсичности в диапазоне активных концентраций делает эти бинарные композиции перспективными кандидатами для практического использования в качестве эффективных и безопасных антиоксидантов в пищевой, парфюмерной и фармацевтической промышленности. Дальнейшие исследования могут быть направлены на изучение биодоступности и метаболизма этих соединений в живых системах.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 1025031300063-2-1.4.3 Антиоксидантные синергические системы природного происхождения).*

УДК 544.43+544.18

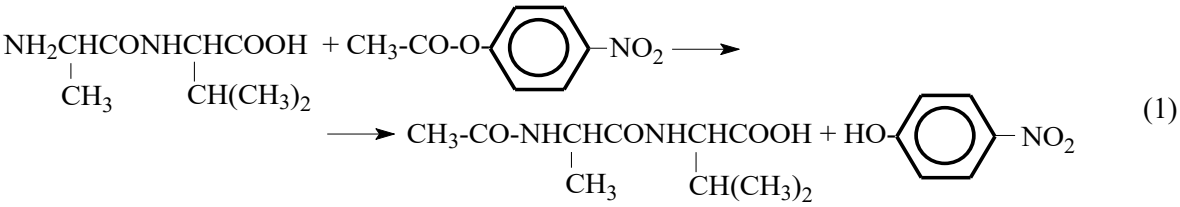
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ НА МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ α-АЛАНИЛВАЛИНА С 4-НИТРОФЕНИЛАЦЕТАТОМ

Кочетова Л.Б., д-р хим. наук, доц., ORCID 0000-0001-9609-0757,
Кустова Т.П., д-р хим. наук, проф., ORCID 0000-0001-5683-6470
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет», г. Иваново, РФ
kochetova_lb@mail.ru, kustova_tp@ivanovo.ac.ru

Введение. На протяжении ряда лет наша группа занимается изучением реакций N-ацилирования аминосоединений в рамках комплексного подхода, предполагающего проведение кинетического эксперимента и квантово-химических моделирования механизмов процессов. Изучаемые реакции позволяют получать амиды, широко применяемые на практике. Кинетика реакций исследуется в бинарных средах, где одним из компонентов всегда является вода. Известно, что важное влияние на кинетику и механизм реакций оказывает специфическая сольватация аминогруппы [1].

Целью настоящей работы явилось теоретическое исследование влияния специфической сольватации аминогруппы дипептида α-аланилвалина на механизм его реакции с 4-нитрофенилацетатом (4-НФА).

Основная часть. Выполнено квантово-химическое моделирование механизма реакций *α-Ala-Val* с *4*-НФА в газовой фазе и в условиях, моделирующих специфическую сольватацию аминогруппы одной и двумя молекулами воды путем построения ее трехмерной поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Реакции идут по уравнению (1):

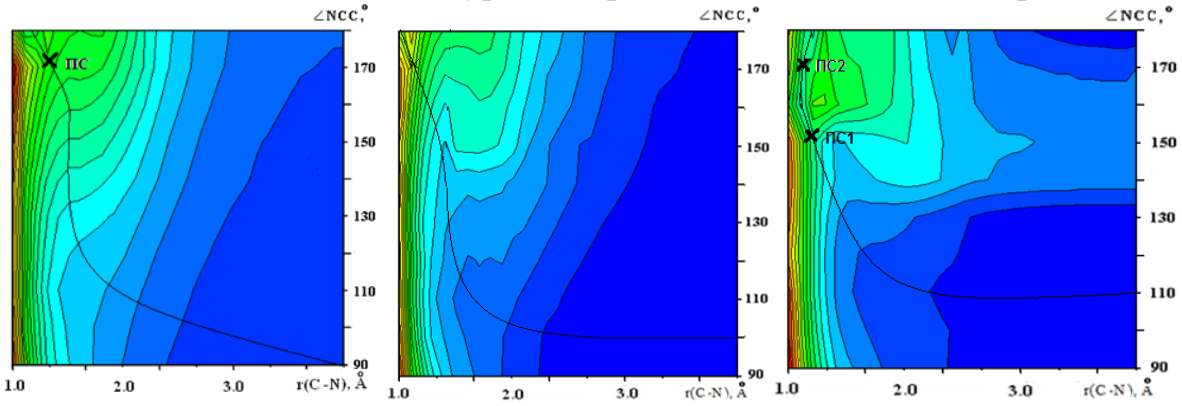


(1)

Расчеты проводились методом *RHF/6-31G(d)* в супермолекулярном приближении в рамках программного пакета *Firefly 7.1g* [2]. При выборе расчетного метода и базиса исходили из большого объема вычислений и возможностей компьютерной техники. При расчете трехмерных ППЭ варьировали две внутренние координаты системы - расстояние между карбонильным углеродом молекулы *4*-НФА и азотом аминогруппы дипептида – r(C-N) и угол атаки нуклеофила (молекулы *α-Ala-Val*) на карбонильный углерод (∠NCC). Расстояние r(C-N) изменяли в интервале 1,0 - 4,0 Å с шагом 0,1 Å, а угол ∠NCC – от 90°, что соответствовало аксиальной атаке нук-

леофила на карбонильный углерод, до 180°, что соответствовало фронтальной атаке, с шагом 10°. В каждой точке ППЭ указанные координаты фиксировали и оптимизировали геометрию системы. При моделировании реакций с гидратами *α-Ala-Val*, молекулы воды располагали так, чтобы в образующейся Н-связи аминогруппа выступала Н-донором. Седловые точки ППЭ, в которых образуются переходные состояния (ПС) реакций, находили путем анализа рассчитанных ППЭ с последующим использованием процедуры SADPOINT, для расчета характеристик ПС. Соответствие найденной структуры седловой точке устанавливали по наличию в ее колебательном спектре единственной линии с мнимой частотой. Величины энергий активации реакций рассчитывали как разность полных энергий реагентов и ПС.

На рис. 1 показаны контурные карты ППЭ исследованных реакций



(а) (б) (в)

Рис. 1. Контурные карты ППЭ реакций *4*-НФА с: *α-Ala-Val* в газовой фазе (а), *α-Ala-Val·H₂O* (б), *α-Ala-Val·2H₂O* (в)

Единственный путь минимальной энергии, присутствующий на всех рассчитанных ППЭ, характерен для реакций ацилирования сложными эфирами [3, 4]. В начале этого пути угол ∠NCC=90-110° (аксиальная атака нуклеофила), а затем увеличивается. В газофазной реакции на указанном пути есть единственная седловая точка и минимум, соответствующий продуктам, при ∠NCC=177.1° и r(C-N)≈1.220 Å. На ППЭ реакции с участием *α-Ala-Val·H₂O* путь реакции проходит через седловую точку, но минимума, соответствующего продуктам, не достигает. О возможном достижении минимума при r(C-N)<1.0 Å и ∠NCC>180° свидетельствует структура ПС реакции (табл. 1): в нем связь C-N уже образована, связь C-O разорвана, связь H-N еще не разрушена, а связь O-H - не образована. На ППЭ реакции *α-Ala-Val·2H₂O* маршрут реакции идет через 2 седловые точки и 2 минимума (при ∠NCC≈160°, r(C-N)≈1.1 Å и ∠NCC≈180°, r(C-N)≈1.2 Å). Первый минимум соответствует конечным продуктам реакции, а второй – продуктам их конформационного преобразования. Форма рассчитанных ППЭ, с единственной седловой точкой на пути реакции, указывает на протекание изу-

чаемых процессов по механизму S_N2. Структурные характеристики ПС реакций представлены в табл. 1.

Таблица 1

Структурные характеристики ПС реакций *4*-НФА с *α-Ala-Val* в газовой фазе, *α-Ala-Val·H₂O* и *α-Ala-Val·2H₂O*

Параметр	Значение			
	Газовая фаза	*α-Ala-Val·H₂O*	*α-Ala-Val·2H₂O*	
			ПС1	ПС2
r(C-N), Å	1.407	1.200	1.228	1.178
Порядок связи C-N	0.78	1.02	1.20	1.62
r(C-O), Å	2.164	2.958	2.547	3.569
Порядок связи C-O	0.19	0.00	0.00	0.00
r(H-N), Å	1.095	1.025	1.018	3.154
r(H-O), Å	3.505	3.677	2.552	0.970
∠NCC, °	172.1	170.0	148.48	167.58

Рассчитанные энергетические барьеры изученных реакций составили 304 кДж/моль – для процесса в газовой фазе, 475 кДж/моль и 14 кДж/моль - в реакции с участием *α-Ala-Val·2H₂O*. Полученные значения находятся в рамках интервала значений энергий активации реакций с участием сложных эфиров карбоновых кислот, рассчитанных ранее (45-622 кДж/моль) [4, 5]. В реакции с *α-Ala-Val·2H₂O* высокая величина первого энергетического барьера объясняется образованием в первом минимуме продуктов на ППЭ циклической структуры из молекул 4-нитрофенола и ацетилалинилвалина, связанных тремя Н-связями.

Список литературы

1. Курицын, Л. В. Кинетика реакций ацильного переноса / Л. В. Курицын, Т. П. Кустова, А. И. Садовников, Н. В. Калинина, М. В. Клюев; Иван. гос. ун-т. - Иваново: Изд-во "Ивановский государственный университет", 2006. – 260 с. – ISBN 5-7807-0557-7. – EDN QKBLFV.
2. Granovsky, A.A. Firefly version 7.1.G / A.A. Granovsky // www http://classic.chem.msu.su /gran/firefly/index.html.
3. Кочетова, Л.Б. Квантово-химическое моделирование механизма газофазных реакций фенилацетата с дипептидами / Л.Б. Кочетова, Т.П. Кустова, В.В. Бондарь, В.А. Туманов // Материалы VIII международной научной конференции «Донецкие чтения 2023: образование, наука, культура и вызовы современности». – Донецк, ДонГУ, 2023. – С. 329-331. – EDN KZARMG.
4. Кочетова, Л.Б. Ацилирование амидов, гидразидов, аминокислот и дипептидов / Л.Б. Кочетова, Т.П.Кустова, Н.В. Калинина – М.: Директ-Медиа, 2024. – 163 с. – ISBN 978-5-4499-4424-5. – DOI: 10.23681/713566.
5. Кочетова, Л.Б. Амиды и сульфонамиды: кинетические закономерности синтеза и механизмы реакций / Л.Б. Кочетова, Т.П. Кустова, Л.В. Курицын. – Москва; Берлин: Директ-Медиа, 2020. – 281 с. – ISBN 978-5-4499-1515-3. – DOI 23681/597539.

УДК 544.424: 547.826.1

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ АЦИЛИРОВАНИЯ АМИДА НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

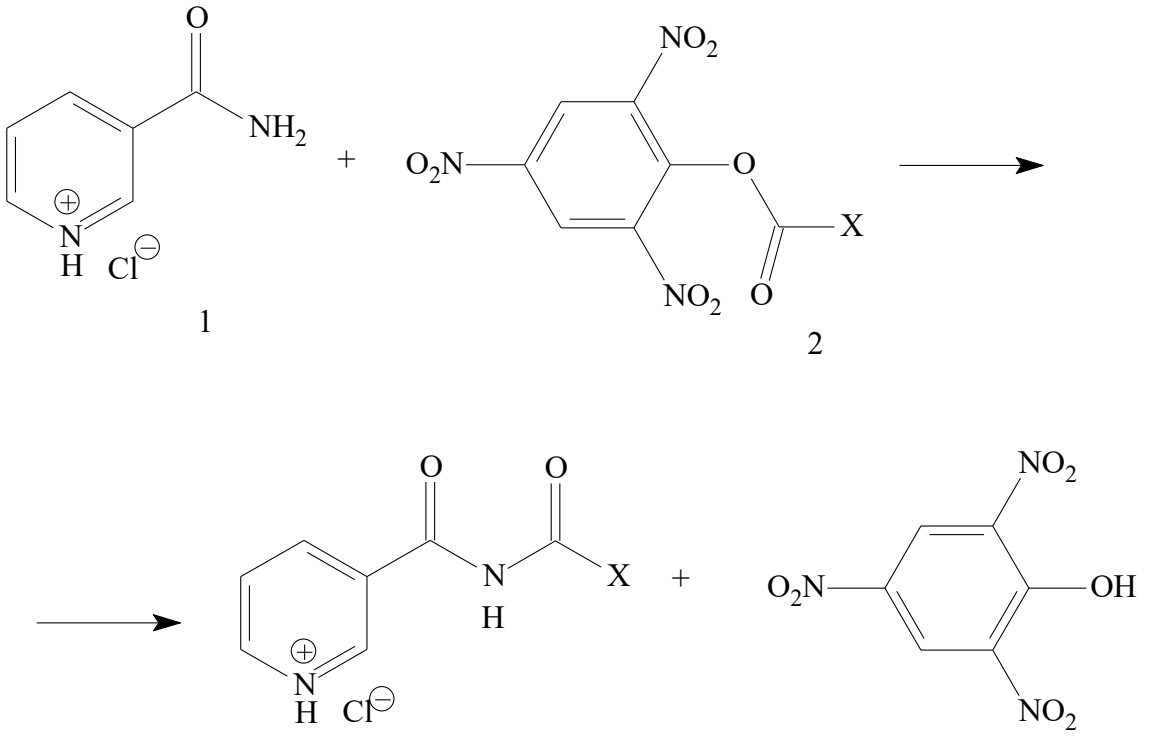
Кустов С.О., ORCID 0009-0008-8698-3429,
Кустова Т.П., д-р хим. наук, проф., ORCID 0000-0001-5683-6470,
Магдалинова Н.А., канд. хим. наук, доц., ORCID 0000-0002-6577-1450,
Кочетова Л.Б., д-р хим. наук, доц., ORCID 0000-0001-9609-0757
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет», г. Иваново, РФ
stanislaskustov@yandex.ru, kustovatp@ivanovo.ac.ru, magdalinovana@ivanovo.ac.ru, kochetova_lb@mail.ru

Введение. В Ивановском государственном университете на протяжении ряда лет проводятся комплексные исследования реакционной способности амидов и гидразидов карбоновых и сульфоновых кислот в реакциях ацильного переноса, включающие изучение кинетики этих реакций в водно-органических средах и компьютерное моделирование механизма с учетом эффектов сольватации [1-4]. Показано, что амиды карбоновых кислот обладают, как правило, невысокой реакционной способностью в *N*-ацилировании, вместе с тем, сильным инструментом, регулирующим скорость данных реакций, является растворитель. Путем варьирования природы и состава смешанного растворителя можно изменить константу скорости реакции более чем на порядок.

Целью настоящей работы стало исследование влияния природы и состава водно-органического растворителя на скорость бензоилирования и ацетилирования амида никотиновой кислоты – важнейшего водорастворимого витамина группы В.

Основная часть. Взаимодействие никотинамида ***1*** (в форме гидрохлорида) с пикрилбензоатом ***(2, X = Ph)*** и пикрилацетатом ***(2, X = Me)*** протекает в соответствии с уравнением (1).

Ранее [5] нашей научной группой была изучена кинетика бензоилирования амида никотиновой кислоты ***1*** в растворителях вода – 1,4-диоксан и вода – изопропанол с содержанием воды 0.70–0.95 м.д. В продолжение выполненных исследований в настоящей работе установлены кинетические закономерности реакции никотинамида ***1*** с пикрилацетатом ***(2, X = Me)*** в водном ацетонитриле, и проведен сравнительный анализ влияния природы и состава бинарного растворителя на скорость реакции (1).



1 2

3 4

X = Me, Ph (1)

Во всех реакциях создавался псевдопервый порядок по ацилирующему агенту, концентрация которого в реакционной смеси в 100 раз превышала концентрацию никотинамида. В ходе реакций образуется пикриновая кислота ***4*** в форме аниона, который в водно-органическом растворителе имеет желтую окраску и может быть использован в качестве индикатора глубины протекания процесса. Приборный комплекс включал спектрофотометр СФ-56 с термостатируемой ячейкой для кювет, темостат ELMI TW-2.02 и компьютер, позволяющий визуализировать кинетические кривые и выполнять расчет констант скорости реакций. Длина волны СФ-56 составляла 400 нм.

Наблюдаемые константы скорости $k_н$ рассчитывали методом Гуггенгейма по зависимости коэффициента пропускания раствора от времени. Обработка кинетических данных выполнялась по уравнению (2):

$$-\ln\left[\ln\frac{T_i}{T_{i+1}}\right] = a + k_н\tau_i, \qquad (2)$$

где T_i – пропускание рабочего раствора в момент времени τ_i; T_{i+1} – пропускание раствора в момент времени $\tau_{i+1} = \tau_i + \Delta$, где Δ – постоянный интервал времени, кратный $\Delta\tau$. Константу скорости реакции второго порядка k получали путем деления наблюдаемой константы скорости на начальную концентрацию ***1***, равную 0.01 моль·л$^{-1}$ (таблица).

Таблица

Кинетические характеристики ацилирования никотинамида
в водно-органических растворителях

Растворитель	Ацилирующий агент	X(H_2O), м.д.	$k_{298}\cdot10^2$, л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$
Вода – 1,4-диоксан [5]	пикрилбензоат	0.755	1.29 ± 0.03
		0.872	2.98 ± 0.01
		0.951	4.42 ± 0.06
Вода – изопропанол [5]		0.694	0.99 ± 0.02
		0.826	1.22 ± 0.01
		0.892	1.79 ± 0.01
Вода – ацетонитрил	пикрилацетат	0.363	43.3 ± 2.6
		0.603	104.6 ± 0.8
		0.774	138.3 ± 1.5
		0.901	255.0 ± 10.0
	пикрилбензоат	0.603	1.92 ± 0.01
		0.901	3.30 ± 0.01

Из данных таблицы видно, что скорость бензоилирования никотинамида можно увеличить в 1.8 раза, изменив природу органического компонента бинарного растворителя: ацетонитрил > 1,4-диоксан > изопропанол. В случае ацетилирования никотинамида в водном ацетонитриле с увеличением мольной доли воды от 0.36 до 0.90 константа скорости реакции возрастает почти в 6 раз. Всё это свидетельствует о том, что растворитель является мощным инструментом, регулирующим скорость данной реакции.

Список литературы

1. Курицын, Л. В. Кинетика реакций ацильного переноса / Л. В. Курицын, Т. П. Кустова, А. И. Садовников, Н. В. Калинина, М. В. Клюев; Иван. гос. ун-т. - Иваново: Изд-во "Ивановский государственный университет", 2006. – 260 с. – ISBN 5-7807-0557-7. – EDN QKBLFV.
2. Кочетова, Л. Б. Ацилирование амидов, гидразидов, аминокислот и дипептидов / Л. Б. Кочетова, Т. П.Кустова, Н. В. Калинина – М.: Директ-Медиа, 2024. – 163 с. – ISBN 978-5-4499-4424-5. – DOI: 10.23681/713566.
3. Кочетова, Л. Б. Амиды и сульфонамиды: кинетические закономерности синтеза и механизмы реакций / Л. Б. Кочетова, Т. П. Кустова, Л. В. Курицын. – Москва; Берлин: Директ-Медиа, 2020. – 281 с. – ISBN 978-5-4499-1515-3. – DOI 23681/597539.
4. Кустова, Т. П. Бензоилирование сульфасалазина в водном 1,4-диоксане / Т. П. Кустова, К. А. Батурова, М. С. Груздев, Л. Б. Кочетова // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2025. – Т. 74, № 3. – С. 846-850. – EDN JHRPXE.
5. Кустова Т. П. Бензоилирование никотинамида в водно-органических средах / Т. П. Кустова, Д. С. Лукашевич, М. С. Груздев, С. О. Кустов, Л. Б. Кочетова // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2026. – Т. 75, № 4. – С. 1149-1154. – EDN TQIXHH.

УДК 544.723.3

МИЦЕЛЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОЦЕССАХ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ

Лямина Н.В., ORCID 0009-0005-4611-7399,
Серебряков А.О., доц., ORCID 0000-0002-4549-7933
ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет им.В.Н.Татищева»,
г. Астрахань, РФ
nadya.lyamina@list.ru, sereb5@mail.ru

На современном этапе разработки нефтяных месторождений, характеризующемся переходом большинства залежей в позднюю стадию эксплуатации, особую актуальность приобретают методы увеличения нефтеотдачи (МУН), направленные на извлечение остаточных запасов углеводородов. Традиционные методы заводнения и кислотных обработок призабойной зоны пласта (ПЗП) зачастую оказываются недостаточно эффективными, особенно в условиях осложнённого состава загрязнений, включающих асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО). Анализ промыслового опыта свидетельствует о том, что наличие смолопарафиновых компонентов в ПЗП существенно снижает результативность кислотных обработок, поскольку высокомолекулярные углеводородные соединения экранируют поверхность поровых каналов, блокируя прямой контакт кислоты с породой и загрязнениями. Устойчивость такого адсорбционного слоя настолько высока, что даже многократная промывка 12 %-ным раствором соляной кислоты не обеспечивает его полного удаления [5, с.10].

В связи с этим возникает необходимость применения альтернативных и комбинированных физико-химических методов воздействия, способных разрушать и растворять органические отложения, восстанавливая доступ к поровому пространству для последующих кислотных обработок. Одним из перспективных направлений в этой области является использование растворителей и мицеллярных растворов. Мицеллярные растворы, представляющие собой термодинамически стабильные системы на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ), углеводородов, воды и стабилизаторов (спиртов), обладают уникальной способностью солюбилизировать нефть и её тяжёлые компоненты, снижать межфазное натяжение и изменять смачиваемость породы [2, с.104]. Их применение в процессах увеличения нефтеотдачи позволяет не только очищать ПЗП от АСПО, но и вовлекать в разработку застойные зоны, повышая коэффициент вытеснения и охвата пласта воздействием [1, с].

Для повышения эффективности кислотных обработок в этих условиях используются составы, воздействующие как на коллектор, так и на высокомолекулярные углеводородные соединения. Наряду с глинокислотой, такие составы содержат специальные вещества – растворители – дисперга-

торы асфальто-смолистых отложений. Наибольшую эффективность демонстрируют композиции, включающие 12–14 %-ный раствор глинокислоты и углеводородный растворитель в концентрации 100 % (НЕФРАС, стабильный бензин и др.).

Выбор технологии кислотного воздействия должен основываться на конкретных геолого-физических условиях и текущем состоянии разработки месторождения. Ключевыми факторами при этом являются структура порового пространства и степень обводнённости скважин. Для малодебитных скважин с низкой обводнённостью, эксплуатирующих коллекторы порового и кавернозно-порового типов, целесообразно применять кислотные составы с замедленным действием на породу и нефтеотмывающей способностью — это обеспечивает максимально глубокое проникновение кислоты в пласт [6, с.19].

Для высокообводнённого фонда скважин, работающих в трещиновато-поровых и трещиноватых коллекторах, рекомендуется последовательная закачка гидрофобной эмульсии (для изоляции обводнённых интервалов), затем ароматического растворителя и, наконец, кислотного состава с замедленным реагированием для селективной обработки низкопроницаемых нефтенасыщенных интервалов.

Наряду с этим, в условиях низкопроницаемых коллекторов фильтрационные каналы ПЗП блокируются водонефтяными эмульсиями, препятствующими миграции кислотных составов вглубь пласта. Практический опыт свидетельствует о существенном снижении эффективности кислотных обработок в подобных условиях. Для устранения этого недостатка в кислотный состав необходимо вводить углеводородные и взаимные растворители.

К водорастворимым растворителям относятся следующие растворители: изопропиловый спирт, метиловый спирт, этиловый спирт, ацетон и другие, которые взаиморастворимы как в воде, так и в нефтерастворимых растворителях.

К нефтерастворимым растворителям относятся следующие растворители: бензольные, толуольные, бутилбензольные, гексановые фракции, бензины, ШФЛУ – (широкая фракция легких углеводородов) и другие, которые взаиморастворимы как в нефти, так и в водорастворимых растворителях [3; 4]. Последовательная закачка в призабойную зону пласта водорастворимых, нефтерастворимых и водорастворимых растворителей с последующим вытеснением оторочек растворителей водой позволяет образовать в пласте вокруг скважины зону, очищенную от нефти. Вследствие этого увеличивается фазовая проницаемость коллектора для воды.

Кислотные обработки, если в этом есть необходимость, проводятся только после закачки растворителей. Кислотные обработки проводят по общепринятой методике. Технология обработки призабойной зоны добывающих скважин заключает в себя последовательную закачку водорастворимого и нефтерастворимого растворителей и проводится с целью очистки

призабойной зоны от асфальто-смолистопарафиновых отложений, которые адсорбированы на твердой поверхности, что позволяет увеличить продуктивность эксплуатационных скважин.

Для обработки 1 м толщины коллектора призабойной зоны необходимо затратить 1-5 м ^{3} последовательно закачанных растворителей. Закачку водорастворимых и нефтерастворимых растворителей производят в соотношении 40 % (водо-), 60 % (нефтерастворимого) растворителей. Для ОПЗ в качестве водорастворимых растворителей можно применять следующие реагенты: метиловый спирт, этиловый спирт, ацетон и другие соединения, которые взаиморастворимы как в воде, так и в нефтерастворимых растворителях.

В отличие от обычных условий залегания пластовых флюидов высоковязкие нефти создают в пластовых условиях дополнительные трудности при освоении ПЗП скважин под нагнетание высокоэнергетичных жидкостей. Поэтому, при подготовке скважины под закачку в пласт с высоковязкой нефтью, необходимо гарантированно очистить на максимально возможном объемном радиусе призабойную зону пласта от асфальто-смолистых и парафиновых отложений и остатков кольматированных инородных мехпримесей, оставшихся после бурения при строительстве скважины и при глушении для подготовки ремонта.

Список литературы

1. Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Стасьева Л. А. Термообратимые полимерные гели для увеличения нефтеотдачи // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. Т. 19. С. 127–136.
2. Алтунина, Л. К. Фундаментальные и прикладные аспекты физико-химических методов увеличения нефтеотдачи, созданных в ИХН СО РАН. Композиции на основе ПАВ для увеличения нефтеотдачи пластов / Л. К. Алтунина, В. А. Кувшинов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2025. – Т. 33, № 1. – С. 99-129.
3. Ибрагимов, Г.З. Справочное пособие по применению химических реагентов в добыче нефти / Г.З. Ибрагимов, Н.И. Хисамутдинов. – М.: Недра, 1983. – 312с.
4. Ибрагимов, Г.З. Химические реагенты для добычи нефти: справочник рабочего / Г.З. Ибрагимов, В.А. Сорокин, Н.И. Хисамутдинов. – М.: Недра, 1986. – 240с.
5. Картоев, М. А. М. Решение проблемы снижения приемистости водонагнетательных скважин путём применения энзимной кислотной обработки с использованием состава «Smartflow» для поддержания пластового давления при эксплуатации скважин на месторождении В. Филановского / М. А. М. Картоев, И. Р. Абуталиева, А. О. Серебряков // Геология, география и глобальная энергия. – 2024. – № 1 (92). – С. 8–13.
6. Харисов Р. Я., Шарифуллин А. Р., Телин А. Г., Загуренко А. Г. Факторы, влияющие на эффективность кислотной стимуляции скважин в карбонатных коллекторах // Научно-технический вестник ОАО «НК «Роснефть». 2007. № 1. С. 18–24.

УДК 615.849

ВЛИЯНИЕ БЕНЗОТРИАЗОЛА НА СТРУКТУРУ И АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНО-АМИННЫХ ПОКРЫТИЙ

Мальцева Н.А.[1], ORCID 0009-0008-5916-4727,
Михальчук В.М. [1], д-р хим. наук, проф. ORCID 0009-0007-0897-9136,
Верескун А.Д.[1]**,** ORCID 0009-0008-4646-3429*,*
Радченко Д.Э.[1]**,** ORCID 0009-0009-4648-6740,
Глазунова В.А.[2], ORCID 0009-0009-8804-2136,
Дудар Д.Е.[2]**,** ORCID 0009-0004-8829-5698,
Лыга Р. И. [1]**,** канд. хим. наук, доц., ORCID 0000-0001-5012-5424
[1]ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
[2] ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина», г. Донецк, РФ
chemMN@yandex.ru, musia.2014@yandex.ru, lygarita@mail.ru

Введение. Алюминиевые сплавы системы Al–Cu–Mg, в частности Д16, обладают высокой чувствительностью к локальной коррозии в присутствии влаги и хлорид-ионов [1]. Одним из перспективных способов повышения коррозионной стойкости таких материалов является применение эпоксидных покрытий, содержащих ингибиторы коррозии. 1,2,3-Бензотриазол (БТА) известен способностью взаимодействовать с поверхностью металла и снижать интенсивность электрохимических процессов коррозии [2]. Однако особенности его поведения непосредственно в процессе формирования эпоксидного покрытия требуют дополнительного изучения.

Цель работы заключалась в изучении возможных взаимодействий бензотриазола с компонентами эпоксидно-аминной системы и его распределения в сформированном покрытии, а также в оценке влияния БТА на защитные свойства покрытий для алюминиевого сплава Д16.

Основная часть. В качестве полимерной основы использовали эпоксидную смолу ST-3000 и аминный отвердитель Jeffamine T-403. В композицию вводили 1 и 2 мас.% 1,2,3-бензотриазола. Для исследования взаимодействия компонентов применяли раман-спектроскопию, термомеханические характеристики оценивали методом ТМА, термическую устойчивость – методом дериватографии. Антикоррозионные свойства покрытий определяли в камере соляного тумана и методом потенциодинамической поляризации в растворе NaCl.

По данным раман-спектроскопии установлено, что бензотриазол сохраняет свою молекулярную структуру при взаимодействии с аминным отвердителем и непосредственно не участвует в реакции отверждения. В эпоксидной смоле наблюдаются изменения спектральных характеристик БТА, свидетельствующие о его взаимодействии с полярными функциональными группами полимерной составляющей. Однако присутствие ин-

гибитора не нарушает глобулярную структуру эпоксидного полимера. Полученные результаты позволяют предположить удерживание бензотриазола в формирующейся полимерной сетке за счет межмолекулярных взаимодействий.

Введение БТА оказывает влияние на термомеханические свойства эпоксидно-аминного полимера. При содержании ингибитора 1 и 2 мас.% температура стеклования снижается с 72 до 61 °С, что сопровождается увеличением деформации материала и свидетельствует о пластифицирующем действии добавки. Одновременно бензотриазол повышает устойчивость полимера к термоокислительной деструкции: при содержании 2 мас.% температура максимальной скорости деструкции увеличивается с 279 до 335 °С.

Испытания в камере соляного тумана показали повышение коррозионной стойкости модифицированных покрытий. Для немодифицированного покрытия после 168 ч испытаний площадь коррозионных повреждений достигала около 23 %, при этом наблюдалось отслаивание. При введении 2 мас.% БТА площадь повреждений составляла около 2 %, а признаков отслаивания, пузырения и растрескивания покрытия не обнаружено.

Электрохимические исследования подтвердили повышение защитной способности покрытий при введении бензотриазола. Эффективность защиты увеличивалась с 29,7 % для немодифицированного покрытия до 88,4 % при содержании БТА 1 мас.% и до 91,7 % при 2 мас.%. Полученный эффект объясняется ингибирующим действием бензотриазола и его способностью адсорбироваться на активных участках поверхности алюминиевого сплава.

Заключение. Введение бензотриазола в эпоксидную матрицу способствует повышению коррозионной стойкости покрытия за счет сочетания барьерного и ингибирующего механизмов защиты. Полученные результаты указывают на перспективность применения БТА для создания защитных покрытий алюминиевых сплавов.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена в рамках государственного задания с номером регистрации 1025031300099-7-1.4.4. Помощь в проведении микроскопических и ИК-спектроскопических исследований оказана исполнителем НИР FREZ-2026-0005 и инженером-исследователем Лаборатории новых функциональных материалов ДФТИ им. А.А. Галкина.*

Список литературы

1. Olgiati, M. Corrosion protection of AA2024-T3 by epoxy coatings with benzotriazole / M. Olgiati, P. J. Denissen, S. J. Garcia // Corrosion Science. – 2021. – Vol. 192. – Art. 109836. – DOI 10.1016/j.corsci.2021.109836.
2. Peltier, F. Corrosion inhibitors for aluminum alloys / F. Peltier, D. Thierry // Coatings. – 2022. – Vol. 12. – Art. 518. – DOI 10.3390/coatings12040518.

УДК 544.07+ 544.016

СРАВНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ГАЗ-ЖИДКОСТЬ

Мащенко К.Ю., ORCID 0009-0001-4442-7183,
Шуба А.А., канд. техн. наук, доц., ORCID 0000-0001-8160-9464
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,
г. Воронеж, РФ
ksysha22060622@gmail.com, shuba@vsuet.ru

Введение. Исследование физико-химических свойств системы лежит в основе любого метода анализа. Изучение термодинамических свойств системы позволяет, в том числе оценить способы повышения чувствительности и специфичности проводимого анализа. Особенно ценной является информация о связи свойств системы с аналитическими данными метода измерения. Анализ газовых фаз методом пьезокварцевого микровзвешивания ведется уже более 50 лет. С применением метода предложено много аналитических решений для пищевой промышленности, экологии, медицины, однако многие свойства растворов в области низких концентраций веществ изучены еще мало и плохо прогнозируемы при переносе на другой объект. В связи с этим на данный момент актуальным является изучение физико-химических свойств систем с помощью пьезокварцевого микровзвешивания, особенно разбавленных водных растворов, так как многие реальные объекты в качестве основного компонента содержат воду.

Целью исследования являлось сравнение теоретически рассчитанных свойств водных растворов уксусной кислоты на границе раздела фаз «газ-жидкость» и экспериментальных данных пьезокварцевых сенсоров с гидрофильными покрытиями.

Основная часть. Изучение свойств водных растворов уксусной кислоты проводилось в диапазоне концентраций от 0,0001 до 0,2 моль/дм^3.

При помощи установки для перегонки легколетучих соединений была определена температура кипения ($T_{кип}$,℃) с точностью 0,1℃. При определении температуры кипения была сделана поправка на атмосферное давление: $\Delta T = C_0 \cdot (760 - p) \cdot T$; где C_0 – эмпирический коэффициент, равный для уксусной кислоты 0,0012. Также по закону Рауля было рассчитано общее давление паров в газовой фазе над раствором с учетом коэффициентов летучести компонентов.

Было замечено отрицательное отклонение от закона Рауля, что частично обусловлено ассоциацией уксусной кислоты. При этом в области сильно разбавленных растворов погрешность определения температуры кипения была значительной, что скорее всего обусловлено флуктуациями свойств системы.

Изучение равновесной газовой фазы (объемом 3 $см^3$) над растворами проводили с помощью метода пьезокварцевого микровзвешивания на приборе «МАГ-8». Покрытия пьезосенсоров формировали из гидрофильных глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) на основе холина хлорида. Свойства ГЭР во многом объясняются способностью к образованию водородных связей, при этом за счет варьирования вещества -донора электронов возможно изменение гидрофильно-липофильных свойств покрытия. Массы покрытый, рассчитанные по уравнению Зауэрбрэя, не превышали 15 мкг и обеспечивали равномерное покрытие электрода резонатора. Свойства гидрофильности пленок оценивали по величине сорбции насыщенных паров воды (удельная массовая чувствительность микровзвешивания паров веществ [1]) и с помощью расчетного гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ, по Дэвису) (таблица 1).

Таблица 1

Свойства покрытий сенсоров

Покрытие	S(вода), Гц/ мм.рт.ст.*мг	S(кислота), Гц/ мм.рт.ст.*мг	ГЛБ
ХХ+яблочная кислота	0,883	5,98	14,075
ХХ+адипиновая кислота	0,375	4,28	11,225
ХХ+янтарная кислота	0,439	5,32	12,175
ХХ+сорбит	0,659	6,75	17,475

Полученные значения удельной чувствительности согласуются со значениями гидрофильно-липофильного баланса. По сигналам пьезосенсоров было рассчитано давление в ячейке детектирования. Для расчета применяли уравнения Зауэрбрея, Менделеева-Клайперона с поправкой на разбавление насыщенных паров в ячейке детектирования прибора. По рассчитанным значениям давлений в области малых концентраций наблюдается отрицательное отклонение от линейного закона Рауля, что соответствует характеру изменения температуры кипения. При этом наиболее близкие к теоретическим значениям давления в ячейке детектирования данные сенсоров с наиболее высоким ГЛБ.

Заключение. При сравнении теоретически рассчитанных свойств водных растворов уксусной кислоты на границе раздела фаз «газ-жидкость» и экспериментальных данных пьезокварцевых сенсоров с гидрофильными покрытиями наблюдается прямая связь, при этом чем больше ГЛБ покрытия, тем меньше величина отклонения от теории.

Список литературы

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

УДК 615.322:547.565

СИНЕРГИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ЭКСТРАКТИВНЫХ ГАЛЛОТАНИНОВ В РЕАКЦИИ С АЗОТ-ЦЕНТРИРОВАННЫМИ РАДИКАЛАМИ

Михайлова Н.В., ORCID 0009-0002-9793-6341,
Белый А.В., канд. хим. наук, доц., ORCID 0000-0001-6837-9211,
Передерий А.Р. ORCID 0009-0001-2389-3863
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
natasha.mikhaylova.2001@mail.ru

Введение. Природные фенольные соединения, включая гидролизуемые дубильные вещества, широко распространены в растениях и обладают антиоксидантными, противовоспалительными и антимикробными свойствами. Их биологическая активность определяется не только индивидуальными характеристиками, но и способностью к взаимодействию как с веществами фенольной природы, так и с другими растительными метаболитами (углеводами, белками, липидами), что может приводить к аддитивным, антагонистическим и синергическим эффектам. Особый интерес вызывает синергизм между полимерными и мономерными формами фенолов, совместное содержание которых характерно для многих высших растений.

Цель работы – исследование антирадикальной активности галлотанинов (Ar_nOH), экстрагированных из листьев скумпии кожевенной, а также определение эффектов синергизма в бинарных смесях галлотанинов с низкомолекулярными соединениями группы природных фенолкарбоновых кислот ($ArOH$) и их метоксилированных производных ($ArOCH_3$).

Материалы и методы. Фракцию галлотанинов получали методом селективной мацерации из листьев скумпии кожевенной (Cotinus coggygria Scop.) производство «Balkan Bio» в бескислородной среде. Содержание дубильных веществ в пересчёте на декагаллоилглюкозу составило 761±20 мг/г сухого экстракта. Антирадикальную активность (АРА) и величину синергического эффекта оценивали по начальной скорости (υ) реакции с 2,2’-дифенил-1-пикрилгидразилом ($DPPH^{\bullet}$) в диметилсульфоксиде при 298±2 К методом фотоколориметрии. В качестве модельного галлотанина использовали декагаллоилглюкозу (DGG), синергистов – фенолокислоты и их метоксипроизводные. УФ-спектры регистрировали на спектрофлуориметре СМ-2203 (Solar, Беларусь) в ДМСО и бензоле при 298±2 К.

Обсуждение результатов. Установлено, что экстрактивные галлотанины листьев *Cotinus coggygria* проявляют более высокую АРА (υ = 1,17·10^{-6} моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$), чем модельное гидролизуемое дубильное вещество DGG (υ = 8,05·10^{-7} моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$) при той же концентрации. Это, вероятно, связано с наличием большого числа реакционноспособных фенольных О–Н-групп и многокомпонентным составом экстракта.

Растительные фенольные соединения разных групп склонны к проявлению антиоксидантных и антирадикальных синергических эффектов при совместном действии, что позволяет снизить рабочую концентрацию компонентов и минимизировать протекание побочных процессов. В связи с этим была исследована возможность синергизма в бинарных композициях экстрактивных галлотанинов с низкомолекулярными фенолкарбоновыми кислотами и их метоксипроизводными.

Синергический эффект количественно характеризовали по усилению антирадикального действия смеси $Ar_nOH - ArOH/ArOCH_3$ по сравнению с аддитивным действием фенолов:

$$\frac{\Delta\upsilon}{\upsilon_{add.}} = \frac{\upsilon_{mix.} - \upsilon_{add.}}{\upsilon_{add.}} \cdot 100\%,$$

где $\upsilon_{mix.}$ – начальная скорость реакции $DPPH^{\bullet}$ со смесью $Ar_nOH - ArOH/ArOCH_3$, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$; $\upsilon_{add.} = \upsilon_{ArOH} + \upsilon_{Ar_nOH}$ – величина начальной скорости в предположении, что действие смеси $Ar_nOH - ArOH/ArOCH_3$ аддитивно, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$; υ_{Ar_nOH} – начальная скорость реакции $DPPH^{\bullet}$ с экстрактивными галлотанинами при их концентрации, взятой в смеси, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$; υ_{ArOH} – начальная скорость реакции $DPPH^{\bullet}$ с фенольной кислотой при ее концентрации, взятой в смеси, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$.

Максимальный синергический эффект $\left(\frac{\Delta\upsilon}{\upsilon_{add.}}\right)_{max}$ установили при соотношении $Ar_nOH - ArOH/ArOCH_3$ в растворе как 7:3 с суммарной концентрацией фенолов, равной 3,23·10^{-2} г·л$^{-1}$ (рис. 1). Для всех исследованных композиций было показано, что с ростом суммарной концентрации смеси значение синергизма увеличивается, но при этом положение максимума на диаграмме не смещается.

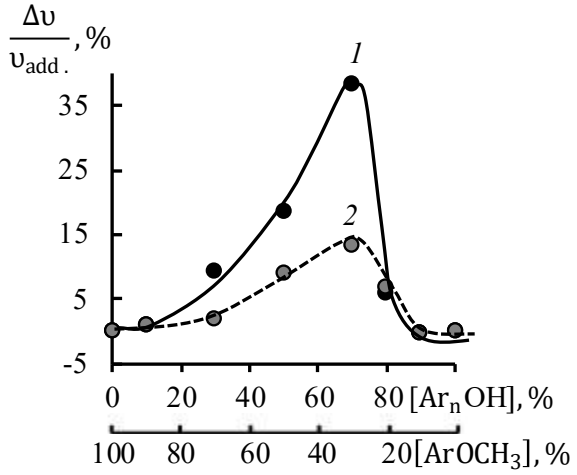


Рис. 1. Зависимость величины синергического эффекта $\left(\frac{\Delta\upsilon}{\upsilon_{add.}}\right)$ от состава смеси экстрактивных галлотанинов (Ar_nOH) с 3,5-диметоксибензойной кислотой при разной суммарной концентрации композиции: *1* – 3,23·10^{-2} г·л$^{-1}$; *2* – 2,0·10^{-2} г·л$^{-1}$. Растворитель – ДМСО, Т = 298±2 К

Анализ полученных данных (табл. 1) показал, что начальная скорость реакции $DPPH^{\bullet}$ со смесью фенолов ($\upsilon_{mix.}$) больше скорости ($\upsilon_{add.}$) в

предположении, что действие композиции аддитивно. При этом величина $\left(\frac{\Delta\upsilon}{\upsilon_{add.}}\right)_{max}$ зависит от состава смеси. Наибольшие эффекты синергизма (>38%) характерны для двухкомпонентных синергических систем антиоксидант (Ar_nOH) – синергист ($ArOCH_3$), где метоксипроизводные, не проявляющие АРА, способны усиливать АРА экстрактивных галлотанинов

Таблица 1

Параметры синергического антирадикального эффекта бинарных композиций Ar_nOH с $ArOH/ArOCH_3$ в соотношении 7:3 (при суммарной концентрации смеси $3{,}23\cdot10^{-2}$ г·л$^{-1}$) в реакции с DPPH$^{\bullet}$ в ДМСО при T = 298±2 К

Фенолокислота	$\upsilon_{add.}$, моль·л$^{-1}$с$^{-1}$	$\upsilon_{mix.}$, моль·л$^{-1}$с$^{-1}$	$\left(\frac{\Delta\upsilon}{\upsilon_{add.}}\right)_{max}$, %
3,4,5-тригидроксибензойная	$1{,}74\cdot10^{-6}$	$2{,}10\cdot10^{-6}$	20,7±0,8
3,4-дигидроксибензойная	$1{,}28\cdot10^{-6}$	$1{,}62\cdot10^{-6}$	26,5±1,0
2,4-дигидроксибензойная	$9{,}20\cdot10^{-7}$	$1{,}05\cdot10^{-6}$	14,2±0,6
4-гидрокси-3,5- диметоксибензойная	$8{,}73\cdot10^{-7}$	$1{,}10\cdot10^{-6}$	25,8±1,0
этиловый эфир 3,4,5-тригидроксибензойной кислоты	$1{,}88\cdot10^{-6}$	$2{,}35\cdot10^{-6}$	24,7±1,0
2-метоксибензойная	$8{,}23\cdot10^{-7}$	$1{,}09\cdot10^{-6}$	32,3±1,3
2,4-диметоксибензойная	$8{,}23\cdot10^{-7}$	$1{,}06\cdot10^{-6}$	29,01±1,2
3,4-диметоксибензойная	$8{,}23\cdot10^{-7}$	$9{,}78\cdot10^{-7}$	18,8±0,7
3,5-диметоксибензойная	$8{,}23\cdot10^{-7}$	$1{,}14\cdot10^{-6}$	38,5±0,7
3,4,5-триметоксибензойная	$8{,}23\cdot10^{-7}$	$1{,}13\cdot10^{-6}$	37,3±1,5

Одной из возможных причин синергического эффекта может быть образование межмолекулярных водородносвязанных комплексов (реакция 1, 2) между исходными компонентами смеси, что подтверждается результатами разностной УФ-спектроскопии и проведенными ранее исследованиями по установлению механизма синергического действия.

$$Ar_nOH + ArOH \rightleftarrows ArOH \cdots Ar_nOH, \quad (1)$$

$$Ar_nOH + ArOCH_3 \rightleftarrows ArOCH_3 \cdots Ar_nOH. \quad (2)$$

Заключение. Экстрактивные галлотанины листьев Cotinus coggygria проявляют выраженную антирадикальную активность в реакции с гидразильным радикалом и способны образовывать с природными низкомолекулярными фенолкислотами и их метоксипроизводными антирадикальные синергические системы. Наибольшие эффекты синергизма (>38%) характерны для композиций с полностью метоксилированными фенолкислотами, которые не проявляют собственной АРА, но усиливают активность танинов. Полученные бинарные композиции могут быть рекомендованы в качестве эффективных низкоконцентрированных ингибиторов окисления для липофильных сред и компонентов комбинированных антиоксидантных препаратов.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках государственного задания (номер госрегистрации 124051400022-7).*

УДК 552.573: 547.495.2/. 542.87: 543.544-414.6.

ПОЛУЧЕНИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ АНТРАЦИТА С ДИНАТРИЕВОЙ СОЛЬЮ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Назаренко Д.Г.*[1,2]*,
***Лозинский Е.Н.*[1,2], ORCID 0009-0009-6431-1194,**
***Лозинский Н.С.*[1], канд. техн. наук, с. н. с., ORCID 0000-0001-6119-6359,**
[1]ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии имени Л.М. Литвиненко», г. Донецк, РФ
[2]ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ
nazarencko.dom@mail.ru, plozav@mail.ru, lozinsky58@mail.ru

Введение. **В** литературе описаны углеродсодержащие материалы, модифицированные этилендиаминтетрауксусной кислотой или ее динатриевой солью (ЭДТА и Na_2ЭДТА, соответственно) для извлечения из водных растворов как неорганических катионов: Cd^{2+} [1], Co^{2+} [2], Ni^{2+}, Cu^{2+} и Zn^{2+} [3], La^{3+} [4, 5] и анионов – перманганата [6], так и органических соединений – метиленового синего [7] и фенола [8]. Однако антрацит для создания этих материалов не применялся.

Цель данной работы – **получить** композиты антрацита, который был функционализирован тремя путями химической активации: раздельная обработка **динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты**, комбинированная обработка с HNO_3, комбинированная обработка с NaOH, и выявить закономерности изменения его сорбционных свойств.

Основная часть. Для синтеза модифицированных сорбентов использовали антрациты (класс П, марка А): ГП «Торезантрацит» шахты «Шахтерская-Глубокая». Способы получения композитов антрацита с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты примененные авторами показаны на рисунке 1.

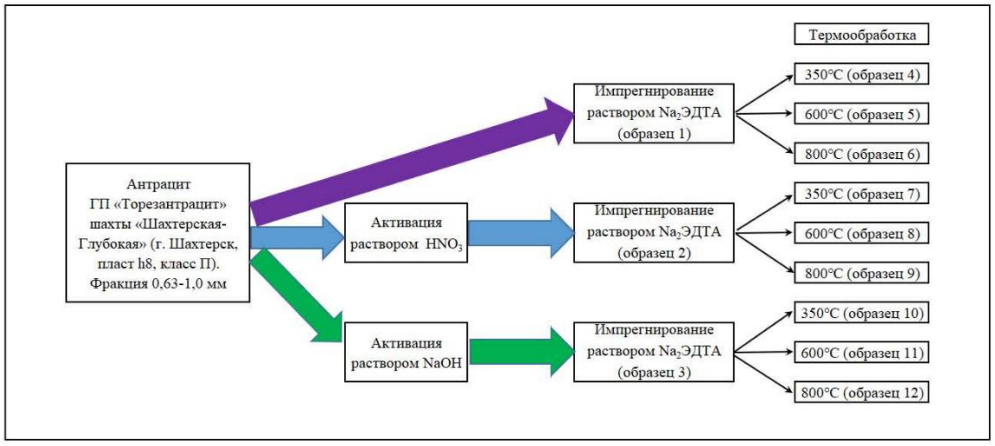


Рис. Схематическое отображение способов получения композитов антрацита с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты

Таким образом было получено 12 образцов композитов антрацита с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Эффективность полученных композитов как сорбентов испытывали по метиленовому голубому (МГ) в мг на 1 г образца спектрофотометрическим методом по ГОСТ 4453-74 и отношению к модельным ионам тяжелых металлов – Cu^{2+} и Mn^{2+} в мг в мл по методике [9]. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты испытания сорбционных свойств полученных композитов

Образцы			МГ (мг/1 г образца)	Адсорбция катионов (мг/мл)	
№	Состав	температура обработки, ° С		Cu^{2+}	Mn^{2+}
1	А + Na_2ЭДТА	без обработки	267	17,67	5,43
2	А + HNO_3 + Na_2ЭДТА	то же	250	14,14	4,91
3	А + NaOH + Na_2ЭДТА	то же	307	19,59	5,87
4	А + Na_2ЭДТА	350	349	18,61	5,86
5	А + Na_2ЭДТА	600	365	20,33	7,32
6	А + Na_2ЭДТА	800	377	19,74	7,10
7	А + HNO_3 + Na_2ЭДТА	350	361	13,39	0,806
8	А + HNO_3 + Na_2ЭДТА	600	369	16,00	0,867
9	А + HNO_3 + Na_2ЭДТА	800	345	15,35	0,869
10	А + NaOH + Na_2ЭДТА	350	400	15,40	0,892
11	А + NaOH + Na_2ЭДТА	600	360	14,97	0,888
12	А + NaOH + Na_2ЭДТА	800	374	13,77	0,813

Из приведенных результатов следует, что:

– предварительное активирование антрацита раствором NaOH улучшает сорбционные свойства соответствующего композита (образец 2) по МГ и по отношению к адсорбции Cu^{2+} относительно показателей не активированного композита (образец 1), а предварительное активирование антрацита раствором, HNO_3, наоборот, ухудшает эти показатели получаемого композита (образец 3);

– термообработка композитов «импрегнированный Na_2ЭДТА–антрацит» (образцы 4–6) незначительно улучшает их сорбционные свойства по МГ, в отличие от композитов, полученных прокаливанием предварительно активированных HNO_3 (образцы 7–9) и NaOH (образцы 10-12) материалов;

– прокаленные образцы 4–12 не проявили удовлетворительную сорбционную активность по отношению к модельным ионам тяжелых металлов;

По-видимому, процессы хелатирования с участием фрагментов ЭДТА, прикрепленных к зернам антрацита, а также электростатическое

притяжение, обусловленное наличием гидроксильных, карбоксильных и азотсодержащих функциональных групп на их поверхности улучшают адсорбционные свойства таких материалов по отношению к МГ и ионам тяжелых металлов (образцы 1, 3).

Заключение. Таким образом, подбирая технологические приемы получения композитов антрацита с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты можно получить перспективные адсорбенты для извлечения из водных растворов загрязнителей органической природы и ионов тяжелых металлов.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № FRES-2026-0015 «Получение и анализ супрамолекулярных и легированных углеродных структур с промышленно полезными свойствами».*

Список литературы

1. Zhang, T. Enhanced removal of Cd (II) from aqueous solution by EDTA functionalized three-dimensional magnetic nitrogen-doped porous carbon / T. Zhang, Ch. Li, W. Shi, et al. // Environ. Sci. Pollut. Res. – 2021. – V. 28, N. 24. – P. 32035–32045. DOI 10.1007/s11356-021-13028-z.
2. Peng, M.-H. EDTA-functionalized hierarchical porous microspheres for effective cobalt ion recovery from water / M.-H. Peng, Ch.-Ch. Li //Mater. Adv. – 2024. – V. 5. – P. 7609–7616. DOI 10.1039/d4ma00601a.
3. Wei, X. Ethylenediaminetetraacetic acid modified lignite for efficient removal of Ni^{2+}, Cu^{2+} and Zn^{2+} from aqueous solution / X. Wei, Zh. Shen, F. Meng, et al. // Miner. Eng. – 2025. – V. 232. – P. 109485. DOI 10.1016/j.mineng.2025.109485.
4. Babu, C.M. EDTA-functionalized activated carbon for the adsorption of rare earths from aqueous solutions / C.M. Babu, K. Binnemans, J. Roosen // Ind. Eng. Chem. Res. – 2018. – V. 57, N. 5. – P. 1487–1497. DOI 10.1021/acs.iecr.7b04274.
5. Huang, L. In situ modification of activated carbon made from camellia oleifera shell with Na_2EDTA for Enhanced La^{3+} Recovery / L. Huang, X. Zeng, C. Fan, et al. // Minerals. – 2024. – V. 14.– ID 560. – 12 p. DOI 10.3390/min14060560.
6. Keyvani, F. Synthesis of EDTA-modified magnetic activated carbon nanocomposite for removal of permanganate from aqueous solutions / F. Keyvani, S. Rahpeima, V. Javanbakht // Solid State Sci. – 2018. – V. 83. – P. 31–42. DOI 10.1016/j.solidstatesciences.2018.06.007.
7. Elmaghraby, N.A. Electrospun cellulose acetate/activated carbon composite modified by EDTA (rC/AC-EDTA) for efficient methylene blue dye removal / N.A. Elmaghraby, A.M. Omer, El-R. Kenawy, et al. // Sci. Rep. – 2023. – V. 13. – ID 9919. – 16 p. DOI 10.1038/s41598-023-36994-5.
8. Chen, Ya. Enhanced adsorption of phenol using EDTA-4Na- and KOH-modified almond shell biochar / Ya. Chen, D. Wang, Xu. Wang, et al. // Sustain. environ. res. – 2025. – V. 35, N. 4. – P. 1–18. DOI 10.1186/s42834-025-00243-3.
9. Кравченко, В.В. Углеродные сорбенты из антрацита Донецкого региона/ В.В. Кравченко, Н.В. Алемасова, М.В. Савоськин, [и др.] // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2022. – № 3 (49). – С. 106–119. DOI 10.26456/vtchem2022.3.13.

УДК 544.723.2

ТВЕРДОФАЗНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ МЕДИ РАСТИТЕЛЬНЫМ СОРБЕНТОМ – СКОРЛУПОЙ АРАХИСА

Полякова А.С., ORCID 0009-0006-1318-6889,
Джигола Л.А., канд. хим. наук, доц., ORCID 0009-0009-1125-0818
ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет им. В.Н. Татищева»,
г. Астрахань, РФ
dudnik_nastenka@bk.ru, djegola@mail.ru

Введение. Загрязнение воды является одной из наиболее важнейших задач, которая стоит перед современным обществом [1]. Наиболее перспективным способом обеспечения населения качественной питьевой водой является использование средств и методов дополнительной очистки [2]. Весьма перспективным для удаления различных поллютантов из сточных вод является использование сорбционного метода. Однако данный метод ограничивается дорогостоящими сорбционными материалами и их регенерацией [3]. Среди сорбционных методов зачастую предпочтение отдаётся биосорбции. Считается, что это наиболее экологически чистая и безопасная технология очистки вод и почв от тяжелых металлов [4].

Цель работы. Исследование эффективности твердофазного концентрирования ионов меди (II) с использованием растительного сорбента на основе скорлупы арахиса. Так же определение оптимальных условий процесса адсорбции и оценки степени поглощения металла при различных температурных режимах.

Основная часть. В качестве объекта исследования был выбран сорбент растительного происхождения – скорлупа арахиса. По данным Продовольственной и сельскохозяйственной организации Объединённых Наций (ФАО), в 2025 году уборочная площадь под арахис в мире составила около 31,1 млн гектаров [5]. Примерно половину от массы плода составляет скорлупа, которая в большинстве случаев просто выкидывается. Вышесказанное позволяет предложить новое перспективное использование отходов от производства арахиса – применение в адсорбционной очистке различных объектов окружающей среды.

Для изучения сорбционного концентрирования мы использовали метод ионометрии. Исследования проводили при температурах 298 и 315 К (с дрейфом ±2 К); для учета фона параллельно осуществляли замеры с использованием «холостого» раствора. Сначала исследовали кинетику процесса. Используя полученные истинные значения потенциалов ИСЭ, построили кинетические кривые адсорбции ионов меди (II) исследуемых растительным сорбентом на основе скорлупы арахиса (рис. 1).

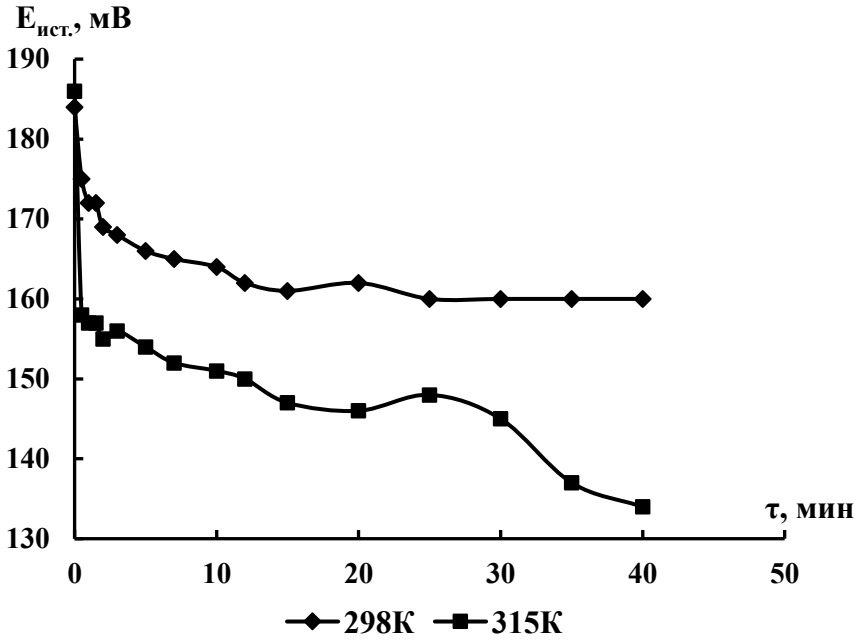


Рис. 1. Кинетические кривые при исследуемых температурах

По кинетическим кривым можно сделать вывод, что адсорбция эффективнее при повышенных температурах, следовательно, реакция носит эндотермический характер. Оптимальное время контакта сорбент – сорбат при температуре 298 К - 13 мин, при температуре 315 К - 10 мин.

Далее были найдены значения равновесных концентраций ионов меди (II) и степень поглощения $S_{\text{погл}}$, по полученным данным построили зависимости $C_i = f(\tau)$ (рис. 2) и $S_{\text{погл}} = f(\tau)$, чтобы подтвердить характер процесса, установить время достижения сорбционного равновесия и максимальное поглощение ионов меди (II) для исследуемых температур.

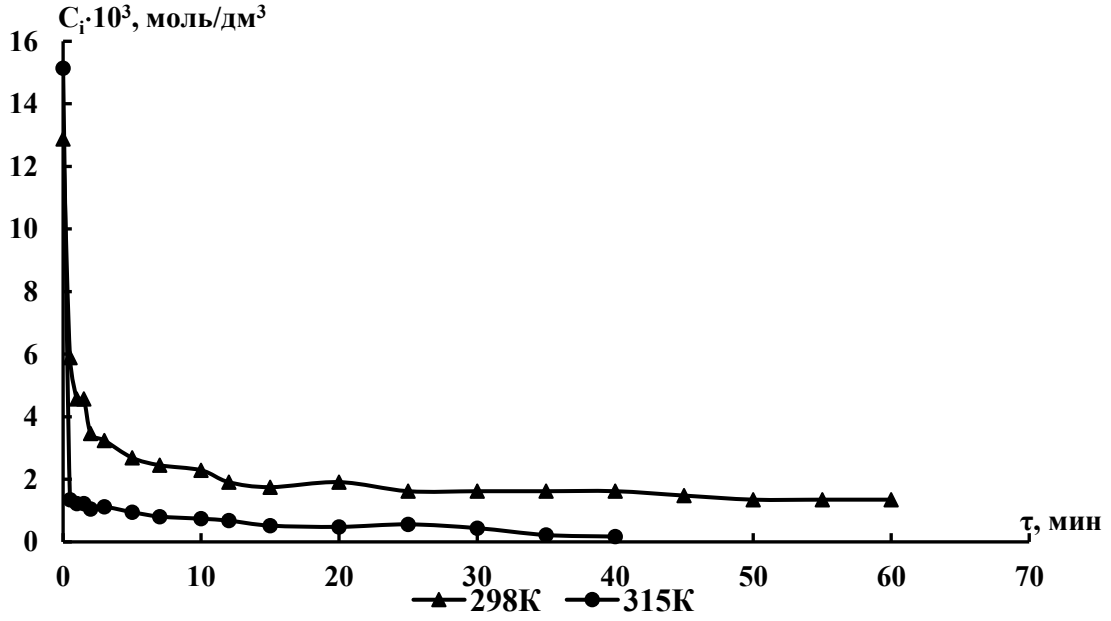


Рис. 2. Зависимость $C_i = f(\tau)$ при исследуемых температурах

Анализ зависимостей, позволил подтвердить, что адсорбция протекает глубже при повышенной температуре. Время достижения сорбционного равновесия при 298К и 315К составляет 5 и 3 минуты соответственно. Для комнатной температуры адсорбционное равновесие достигается за 40-45 мин., максимальное поглощение составляет 90%. При повышенной температуре адсорбция заканчивается за 40 мин, максимальное поглощение составляет 100%.

Выводы. Проблема извлечения цветных и редких металлов из природных и техногенных вод приобретает особую актуальность в свете развития современных технологий поиска и разработки полезных ископаемых, где всё большее значение приобретают экологически безопасные и экономически эффективные методы концентрирования. Настоящая экспериментально-исследовательская статья посвящена изучению твердофазного концентрирования ионов меди с использованием растительного сорбента – скорлупы арахиса, что открывает перспективы применения доступного биосорбционного материала.

Список литературы

1. Дымова Т.А. Влияние температуры на сорбцию ионов меди шерстяным волокном // Современные научные исследования и инновации. 2017. № 2 [Электронный ресурс]. URL: https://web.snauka.ru/issues/2017/02/78509 (дата обращения: 06.09.2026).
2. Джетимов М.А. Текелі өңдеу комбинатының ағынды суларын сорбциялық әдісімен тазарту / М. А. Джетимов // М. Қозыбаев атындағы СКУ Хабаршысы. – 2024. – No. 1(61). – P. 8-16. – DOI 10.54596/2958-0048-2024-1-8-16. – EDN IFOQLV.
3. Нгуен Т.К.Т. Очистка сточных вод гальванических производств сорбционным и ионообменным методами / Т.К.Т. Нгуен, И.Г. Шайхиев, В.О. Дряхлов // Инновационные подходы в решении современных проблем рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды: Сборник докладов Международной научно-технической конференции, Алушта, 03–07 июня 2019 года. Том Часть I. – Алушта: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2019. – С. 272-275. – EDN QBXAPC.
4. Ялунина П.А. Сорбционный метод очистки сточных вод от загрязнения свинцом / П. А. Ялунина // Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии: Материалы XVIII Международной научно-практической конференции, Астрахань, 08–10 апреля 2024 года. – Астрахань: Астраханский государственный университет им. В.Н. Татищева, 2024. – С. 199-202. – EDN GJYACZ.
5. Продовольственная и сельскохозяйственная организация Объединённых Наций (ФАО). FAOSTAT: статистическая база данных. Crops and livestock products domain [Электронный ресурс] // FAO. – URL: (дата обращения: 06.09.2026).

УДК 544.723

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ Al^{3+} НА ОКСИДЕ ГРАФЕНА

Романюк Д.С., канд. техн. наук, ORCID 0000-0003-1197-5498,
Черкашина Н.И., д-р техн. наук, доц., ORCID 0000-0003-0161-3266**,**
Павленко В.И., д-р техн. наук, проф., ORCID 0000-0002-3464-1880,
Пушкарская Д.В., ORCID 0000-0002-1583-7992,
Сидельников Р.В., ORCID 0000-0002-9169-4495
ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород, РФ
mail: romanyuk.dmitrij.98@bk.ru

Введение. Оксид графена (ОГ) представляет собой перспективный углеродный материал с развитой поверхностью и значительным количеством кислородсодержащих функциональных групп. Наличие гидроксильных, эпоксидных, карбонильных и карбоксильных групп обеспечивает химическую активность поверхности ОГ и возможность его взаимодействия с различными ионами металлов [1-3]. Благодаря этому ОГ и материалы на его основе рассматриваются как эффективные сорбционные системы для извлечения ионов металлов из водных сред [1, 2].

Сорбционные характеристики ОГ зависят от состояния его поверхности и условий процесса, включая природу сорбируемых ионов, pH среды, их исходную концентрацию и доступность активных центров [2-4]. Изменение степени заполнения сорбционных центров при увеличении концентрации ионов металла может влиять как на величину сорбции, так и на степень их извлечения из раствора [3, 4]. Поэтому исследование сорбции при различных исходных концентрациях позволяет определить рациональные условия взаимодействия сорбента с ионами металлов.

Перспективным направлением является использование сорбционных процессов для модифицирования дисперсных материалов. Закрепление ионов металлов на поверхности позволяет изменять свойства материала и получать функциональные системы с заданными характеристиками [5]. В связи с этим представляет интерес исследование взаимодействия ОГ с ионами Al^{3+} и влияния исходной концентрации нитрата алюминия на его сорбционные характеристики.

Цель. Исследование сорбции ионов Al^{3+} оксидом графена из водных растворов нитрата алюминия и установление влияния исходной концентрации $Al(NO_3)_3$ на степень извлечения ионов алюминия.

Материалы и методы. В качестве объекта исследования использовали гидрофильный порошок оксида графена. Источником ионов Al^{3+} служил нитрат алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Для проведения эксперимента готовили водные растворы нитрата алюминия с массовой концентрацией 0,50; 0,625; 1,00; 1,25; 2,50 и 5,00 %. В 50 мл каждого раствора вносили 0,500 г

оксида графена, кислотность дисперсий поддерживали на уровне pH = 1 для снижения гидролиза ионов Al^{3+}. Полученные дисперсии подвергали ультразвуковой обработке при частоте 44 кГц и мощности 1 кВт в течение 5 мин, после чего центрифугировали при 6000 об/мин в течение 30 мин.

Содержание Al^{3+} до и после контакта с ОГ определяли фотометрическим методом с использованием алюминона на спектрофотометре «Альтаир КФК-300 УФ» по градуировочной зависимости оптической плотности от концентрации. Величину сорбции рассчитывали по формуле

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_0)V}{m} \quad (1)$$

а степень извлечения -

$$R = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

где C_0 и C_p исходная и равновесная концентрации Al^{3+}, мг/л; (V) объем раствора, л; m масса ОГ, г. Измерения проводили трижды, за результат принимали среднее арифметическое.

Основная часть. Для оценки взаимодействия ионов Al^{3+} с оксидом графена проводили сравнительный анализ оптической плотности исходных растворов нитрата алюминия и растворов после их контакта с ОГ. Установлено, что с увеличением концентрации $Al(NO_3)_3$ оптическая плотность закономерно возрастает, однако после взаимодействия с оксидом графена ее значения во всем исследованном диапазоне оказываются ниже исходных (рис. 1).

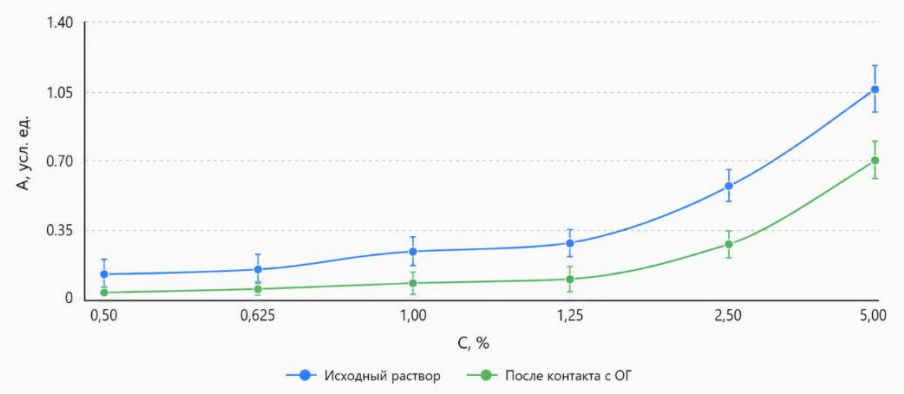


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов нитрата алюминия от концентрации

При концентрации 0,50 % оптическая плотность снижается с 0,1231 до 0,0356, а при концентрации 5,00 % с 1,1346 до 0,7783. Снижение оптической плотности свидетельствует об уменьшении концентрации ионов алюминия в жидкой фазе вследствие их сорбции на оксиде графена.

На основании полученных данных установлено, что при концентрациях $Al(NO_3)_3$ 0,50-1,00 % степень извлечения Al^{3+} составляет 70,9-73,7 %. С дальнейшим увеличением исходной концентрации раствора данный показатель постепенно снижается и при 5,00 % составляет 31,4 %. Одновре-

менно абсолютное количество сорбированного алюминия возрастает: рассчитанная величина сорбции увеличивается с 26,5 до 112,8 мг/г.

Заключение. Установлено, что оксид графена способен сорбировать ионы Al^{3+} из водных растворов нитрата алюминия. После контакта с ОГ во всем исследованном диапазоне концентраций наблюдалось снижение оптической плотности растворов и содержания алюминия в жидкой фазе. При увеличении исходной концентрации $Al(NO_3)_3$ от 0,50 до 5,00 % величина сорбции Al^{3+} возрастала с 26,5 до 112,8 мг/г, тогда как степень извлечения снижалась с 73,7 до 31,4 %. Наибольшая степень извлечения ионов алюминия (70,9-73,7 %) достигалась при концентрации $Al(NO_3)_3$ 0,50-1,00 %. Полученные результаты показывают возможность регулирования содержания ионов Al^{3+} на оксиде графена путем изменения их исходной концентрации в растворе и могут быть использованы при выборе условий направленного модифицирования ОГ.

информация о финансовой поддержке: *Исследование выполнено в рамках государственного задания Минобрнауки России №FZWN-2026-0006 с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.*

Список литературы

1. Liu X., Ma R., Wang X., Ma Y., Yang Y., Zhuang L., Zhang S., Jehan R., Chen J., Wang X. Graphene oxide-based materials for efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution: A review // Environmental Pollution. – 2019. – Vol. 252. – P. 62–73. – DOI 10.1016/j.envpol.2019.05.050. PubMed
2. Peng W., Li H., Liu Y., Song S. A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites // Journal of Molecular Liquids. – 2017. – Vol. 230. – P. 496–504. – DOI 10.1016/j.molliq.2017.01.064. ScienceDirect
3. Sitko R., Turek E., Zawisza B., Malicka E., Talik E., Heimann J., Gagor A., Feist B., Wrzalik R. Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide // Dalton Transactions. – 2013. – Vol. 42. – P. 5682–5689. – DOI 10.1039/C3DT33097D. Royal Society of Chemistry
4. Han Z., Sun L., Chu Y., Wang J., Wei C., Jiang Q., Han C., Yan H., Song X. States of graphene oxide and surface functional groups amid adsorption of dyes and heavy metal ions // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2023. – Vol. 63. – P. 197–208. – DOI 10.1016/j.cjche.2023.05.005. ScienceDirect
5. Ястребинский Р. Н., Павленко В. И., Бондаренко Г. Г., Ястребинская А. В., Черкашина Н. И. Модифицированные железооксидные системы – эффективные сорбенты радионуклидов // Перспективные материалы. – 2013. – № 5. – С. 39–43.

УДК 620.193

ИЗУЧЕНИЕ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРА НА УГЛЕРОДИСТУЮ СТАЛЬ В УСЛОВИЯХ, МОДЕЛИРУЮЩИХ ПЛАСТОВЫЕ ВОДЫ НЕФТЕГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Семенюк Т.В., ORCID: 0009-0007-3090-8043
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина»,
г.Тамбов, РФ
semenyuk.tyatyana@yandex.ru

Введение. Нефтегазовая отрасль задействует внушительную долю металлических конструкций — преимущественно в составе различного оборудования и трубопроводных систем. В связи с этим первостепенное значение приобретает задача обеспечения их длительной, надёжной и безопасной эксплуатации: увеличение срока службы таких объектов напрямую влияет на устойчивость производственных процессов и экономическую эффективность отрасли. Одним из ключевых инструментов решения данной задачи выступает применение эффективной антикоррозионной защиты [1].

Эксплуатационные среды в нефтегазовой сфере (нефть, углеводородный конденсат, природный и попутный нефтяной газ) характеризуются высокой агрессивностью, которая во многом обусловлена присутствием влаги и содержанием ероводорода. При этом H_2S представляет собой особо опасный компонент: он не только существенно влияет на коррозионное разрушение металла, но и инициирует процесс гнаводороживания, в ходе которого в структуру стали проникает атомарный водород. Следствием этого становится снижение пластичности материала и к образованию трещин, что кратно повышает риск внезапного разрушения конструкций и возникновения аварийных ситуаций.

Для защиты оборудования и трубопроводов от коррозии в нефтегазовой отрасли применяется комплекс мер, включающий использование коррозионностойких материалов, нанесение защитных покрытий, электрохимическую защиту и применение ингибиторов коррозии и т.д. [2]. При этом ингибиторная защита остаётся одним из наиболее технологически и экономически эффективных решений, поскольку не требует кардинальной модернизации существующих систем и может быть оперативно внедрена на действующих объектах. Ингибиторы позволяют целенаправленно воздействовать на кинетику коррозионных процессов, формируя на поверхности металла защитную плёнку либо изменяя электрохимические параметры среды.

Методика эксперимента. Электрохимические измерения проводились на образцах стали Ст3 с составом, масс. %: C - 0,2; Mn - 0,5; Si- 0,15; P

- 0,04; S- 0,05; Cr - 0,30; Ni- 0,20; Cu- 0,20; Fe- 98,36. В качестве сред использованы модельные пластовые воды:

МВ1, г/л: NaCl – 30, CH_3COOH - 0,25;

МВ2, г/л: Na_2SO_4–1,4703; $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ – 21,1974; $MgCl_2$ – 1,6393; NaCl – 73,1014; CH_3COOH – 0,25.

В имитаты вводился сероводород (400 мг/л). Сероводород получали непосредственно в рабочем растворе путем введения рассчитанных количеств Na_2S и HCl. Концентрацию контролировали иодометрически.

Ингибирующая композиция, представляющая собой раствор азотсодержащих соединений в смеси спиртового и углеводородного растворителей, использована в концентрации 25-200 мг/л.

Поляризационные потенциодинамические измерения проведены по [3].

Защитный эффект ингибирующей композиции (25 - 200 мг/л) рассчитан, согласно формуле:

$$Z,\% = 100[(i_0 - i_{инг})/i_0]$$

где i_0 и $i_{инг}$ – плотность тока коррозии в отсутствие и в присутствии ингибитора в растворе, соответственно.

Результаты и их обсуждение. Потенциодинамические поляризационные кривые, измеренные на Ст3 при комнатной температуре в исследуемых растворах, приведены на рис. 1.

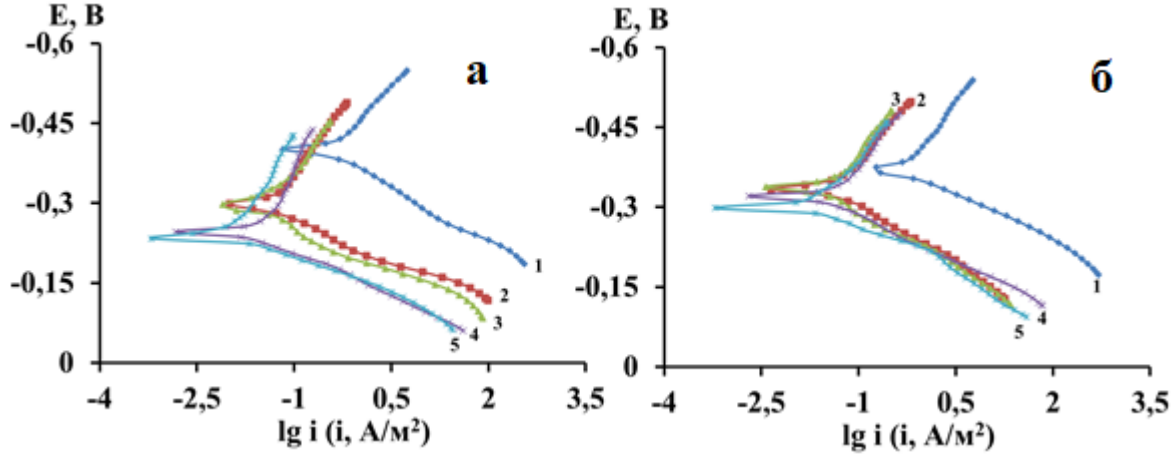


Рис. 1. Поляризационные кривые на стали Ст3 а) в среде МВ1, б) в среде МВ2, насыщенных H_2S (400 мг/л), в отсутствие (1) и в присутствии ингибирующей композиции, мг/л: 2 – 25; 3 – 50; 4 – 100; 5 – 200

Анализ представленных графических данных показывает, что применяемая ингибирующая композиция эффективно снижает скорость как анодной, так и катодной парциальных реакций в модельных пластовых водах с содержанием H_2S. Наблюдаемое смещение потенциала коррозии в сторону более положительных значений свидетельствует о доминировании механизма анодного торможения коррозионного процесса.

Кинетические параметры стального электрода в исследуемых растворах приведены в табл. 1 и 2.

Из таблицы 1 следует, что величина Z ингибирующей смеси постепенно увеличивается с ростом ее концентрации.

Таблица 1

Кинетические параметры стали в среде МВ1, насыщенной H_2S (400 мг/л), в отсутствие и в присутствии ингибирующей композиции и ее защитный эффект

$c_{инг}$, мг/л/c_{Inh}, mg/L	-$E_{кор}$, В/-E_{cor},V	$b_к$, В/b_c,V	b_a, В/V	$i_{кор}$, А/м^2/ i_{cor}, A/m^2	Z, %
0	0,395	0,120	0,060	0,3531	-
25	0,298	0,122	0,060	0,0511	85
50	0,295	0,145	0,060	0,0442	87
100	0,245	0,149	0,060	0,0401	89
200	0,231	0,150	0,060	0,0321	91

Таблица 2

Кинетические параметры стали в среде МВ2, насыщенной H_2S (400мг/л), в отсутствие и в присутствии ингибирующей композиции и ее защитный эффект

$c_{инг}$, мг/л/c_{Inh}, mg/L	-$E_{кор}$, В/-E_{cor},V	$b_к$, В/b_c,V	b_a, В/V	$i_{кор}$, А/м^2/ i_{cor}, A/m^2	Z, %
0	0,364	0,138	0,074	0,3652	-
25	0,333	0,140	0,080	0,0332	91
50	0,398	0,141	0,080	0,0249	93
100	0,310	0,144	0,080	0,0210	94
200	0,293	0,144	0,089	0,0154	96

Из таблицы 2 также следует, что высокий защитный эффект наблюдается уже при концентрации 25 мг/л ингибирующей композиции и мало меняется при увеличении до 200 мг/л, таким образом, при концентрации 25 мг/л защитный эффект составляет 91%.

Из результатов поляризационных измерений следует, что в среде МВ1 и МВ2, насыщенных сероводородом (400 мг/л) наблюдается высокий защитный эффект при концентрации ингибирующей смеси 200 мг/л составляет 91% и 96% соответственно.

Список литературы

1. T. Balakrishnan, S. Sathiyanarayanan, S. Mayavan. Advanced anticorrosion coating materials derived from sunflower oil with bifunctional properties. ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. no. 7. DOI: 10.1021/acsami.5b05789
2. B.R. Fazal,T. Becker, B. Kinsella and K Lepkova. A review of plant extracts as green corrosion inhibitors for CO_2 corrosion of carbon steel. Npj. Mater Degrad. 2022. no.6. DOI:10.1038/s41529-021-00201-5
3. L.E. Tsygankova, A.A. Uryadnikov, A.E. Abramov and T.V. Semenyuk, Inhibiting formulations against hydrogen sulfide corrosion of carbon steel, Int. J. Corros. Scale Inhib., 2022, 11, no. 1, 102–110. DOI: 10.17675/2305-6894-2021-11-1-5

УДК 541.6

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ВЫБОРА КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ДЛЯ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА

Сунаргулов А.Б., ORCID 0009-0003-1136-3253,
Бакирова Э.Р., ORCID 0000-0002-0421-3789,
Кулиш Е.И., д-р хим. наук, проф., ORCID 0000-0002-6240-0718
ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», г. Уфа, РФ
artur.sunargulov.ufa@mail.ru

Поливиниловый спирт (ПВС) получают гидролизом поливинилацетата, и глубина проведения этой реакции позволяет получать марки с существенно различающимися свойствами, в частности частично гидролизованную (степень гидролиза 87–89%) и полностью гидролизованную (98–99%). Коммерческие марки при этом обычно различаются и молекулярной массой. Соотношение гидрофильных гидроксильных и гидрофобных ацетатных групп во многом определяет растворимость ПВС и то, как раствор течет и деформируется [1]. Процесс электроспиннинга предъявляет к полимерной системе ряд реологических требований, нередко противоречащих друг другу из-за непрерывной смены высокоскоростных режимов деформации [2]. На этапе дозирования в игле раствор подвергается вынужденному сдвиговому течению под действием поршня шприца, где для снижения гидравлического сопротивления предпочтительна умеренная вязкость и выраженное псевдопластическое разжижение. Однако на выходе из иглы, в зоне формирования конуса Тейлора, гидродинамическое поле трансформируется: к сдвиговым нагрузкам стремительно добавляется продольное (элонгационное) растяжение. В свободной струе режим течения окончательно перестраивается в высокоскоростную одноосную деформацию, инициируемую электростатическими силами. В этой фазе, на фоне быстрого испарения растворителя и сопутствующего роста концентрации, от раствора требуется способность к устойчивому вытягиванию без распада струи на капли, которую обеспечивает достаточное число флуктуационных зацеплений макромолекул [3,4]. Таким образом, технологическая пригодность раствора к электроспиннингу определяется не статической вязкостью, а способностью системы быстро адаптироваться к динамическому градиенту сдвиговых и элонгационных напряжений на пути от иглы к коллектору. Целью работы является сравнительное исследование реологических свойств растворов частично и полностью гидролизованного ПВС применительно к получению покрытий методом электроспиннинга.

Объектами исследования служили две марки полимера: ПВС-1 (молекулярная масса 81 кДа, степень гидролиза 97%) и ПВС-2 (молекулярная

масса 50 кДа, степень гидролиза 87%). Водные растворы готовили при температуре 90 °С в течение 4 часов. Реологические свойства систем изучали на модульном динамическом реометре HAAKE MARS III (Thermo Fisher Scientific, Германия) с использованием измерительного узла «конус–плоскость» при 25 °С. Эксперименты проводили в режиме непрерывного сдвигового течения при скоростях сдвига от 0,1 до 250 $с^{-1}$, а также в режиме осцилляции в частотном диапазоне 0,01–10 Гц с предварительным определением границ линейно-вязкоупругого поведения.

Сочетание степени гидролиза, молекулярной массы определяет плотность флуктуационной сетки зацеплений макромолекул. По реологическим данным установлено, что для полностью гидролизованного ПВС-1 как концентрация формирования сетки зацеплений, так и верхний предел концентрационного окна электроспиннинга достигаются значительно раньше, чем для частично гидролизованного ПВС-2. Растворы ПВС-1 обладают более выраженным упругим откликом, тогда как ПВС-2 характеризуется более широким концентрационным окном. Таким образом, реологические характеристики растворов могут служить основой для обоснованного выбора концентрации ПВС при получении волокнистых покрытий методом электроспиннинга.

Список литературы

1. Sigonya, S. Electrospinning and Rheological Characterization of Polyethylene Terephthalate and Polyvinyl Alcohol with Different Degrees of Hydrolysis Incorporating Molecularly Imprinted Polymers / S. Sigonya, T. C. Mokhena, P. Mayer, et al. // Polymers. – 2024 – Vol. 16, No 23 – Art. 3297. – DOI 10.3390/polym16233297.
2. Reneker, D. H. Electrospinning jets and polymer nanofibers / D. H. Reneker, A. L. Yarin // Polymer. – 2008 – Vol. 49, No 10 – P. 2387–2425. – DOI 10.1016/j.polymer.2008.02.002.
3. Shenoy, S. L. Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit / S. L. Shenoy, W. D. Bates, H. L. Frisch, G. E. Wnek // Polymer. – 2005 – Vol. 46, No 10 – P. 3372–3384. – DOI 10.1016/j.polymer.2005.03.011.
4. Бакирова, Э. Р. Разработка и исследование биомедицинских материалов на основе поливинилового спирта, полученных методом электроформования / Э. Р. Бакирова, А. Б. Сунаргулов, Е. И. Кулиш // Кардиоваскулярная терапия и профилактика. – 2026. – Т. 25, № S3. – С. 111. – EDN OSIEKL.

УДК 631.417.2: 577.112:544.772.3

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИРОДНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ С ДИКАТИОННЫМ ИМИДАЗОЛИЕВЫМ ПАВ

Хилько С.Л., канд. хим. наук, ст. науч. сотр., ORCID 0009-0000-0213-6487,
Котенко А.А., ORCID 0009-0004-7393-6237
ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко»,
г. Донецк, РФ
sv-hilko59@yandex.ru

Введение. Актуальность исследования взаимодействий в системах ПАВ+полиэлектролит обусловлено их влиянием на поверхностное натяжение, которое связанно со способностью самопроизвольно образовывать комплексы. Размер комплексов можно контролируемо варьировать от нанометров до микрометров в зависимости от их свойств и соотношения реагентов. Установление корреляции «химическая структура ПАВ, тип полиэлектролита − свойство системы ПАВ + полиэлектролит» позволит осуществлять направленный дизайн таких комплексов и прогнозировать функциональную активность систем на их основе [1, 2].

Системы ПАВ+полиэлектролит имеют отношение к таким практически важным явлениям, как конформационное изменение биополимеров, флотация и флокуляция дисперсных систем, а также связаны с созданием биочипов, систем депонирования лекарственных средств и генного материала и др. [3].

Целью работы было исследование взаимодействий природных полиэлектролитов (натриевые соли гуминовых кислот и β-казеин) с дикатионным диимидазолиевым ПАВ методом тензиометрии.

Основная часть. Были изучены особенности формирования поверхностных слоев растворов природных полиэлектролитов с димерным ПАВ на границе с воздухом.

Модифицированный гумат натрия ($ГН_{ГК+ПЭГ-6000}$) получали методом механохимического синтеза гуминовой кислоты с ПЭГ-6000 в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации $\nu = 50$ Гц и амплитуде $A = 3.0 – 5.0$ мм. Время механообработки составляло 5 минут.

В работе использовали β-казеин (CAS 9000-71-9, чистота ≥ 98 %). Растворы белка готовили растворением в фосфатном буфере (Na_2HPO_4+NaH_2PO_4). В качестве ПАВ был использован дикатионный диимидазолиевый ПАВ с цетилсодержащим радикалом и мостиковым фрагментом с количеством метиленовых групп 2 (рисунок 1). Вещество было синтезировано по усовершенствованной методике [4].

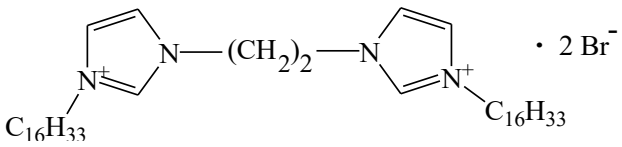


Рис. 1. Общая формула дикатионного диимидазолиевого ПАВ (дибромид 1,3-бис (3′-цетилимидазолий-1′-ил)-2-этан), $C_{16}Im\text{-}(CH_2)_2\text{-}ImC_{16}$.

Равновесное поверхностное натяжение (γ_P, мН/м) водных растворов измеряли методом формы висячей капли (тензиометр PAT-2P SINTERFACE Technologies, Germany) при 25°С.

Концентрация $C_{16}Im\text{-}(CH_2)_2\text{-}ImC_{16}$ была постоянной и равна 10^{-5} моль/л, концентрацию полиэлектролитов в смесях варьировали.

Как следует из данных, приведенных на рисунке 2, при добавлении возрастающего количества ГН к раствору дикатионного ПАВ, значения равновесного поверхностного натяжения остаются неизменными до концентрации ГН в смеси $C_{ГН}=7\times10^{-3}$ %.

Дальнейшее увеличение концентрации до $C_{ГН}=10^{-3}$ % приводит к росту поверхностных характеристик и приближению их к значениям, характерным для растворов гуматов натрия.

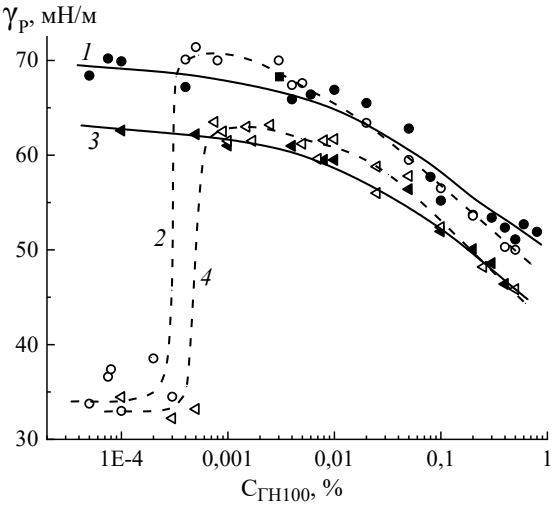


Рис. 2. Изменение величины равновесного поверхностного натяжения смесей дикатионных ПАВ с гуматами натрия. 1 – ГН, 2 – ГН+ $C_{16}Im\text{-}(CH_2)_2\text{-}ImC_{16}$, 3 - $ГН_{ГК+ПЭГ\text{-}6000}$, 4 – $ГН_{ГК+ПЭГ\text{-}6000}$+ $C_{16}Im\text{-}(CH_2)_2\text{-}ImC_{16}$.

На рисунке 3 приведены аналогичные зависимости γ_p от концентрации β-казеина. В этом случае также при высоких концентрациях белка в системе (> 10^{-5} моль/л) равновесное поверхностное натяжение смеси β-казеин+ПАВ приближается к значениям γ_p раствора белка.

Согласно этим данным, образование комплексов дикатионного ПАВ с гуматами натрия и β-казеином связано с постепенным разрушением адсорбционного слоя раствора $C_{16}Im\text{-}(CH_2)_2\text{-}ImC_{16}$ на границе с воздухом

по мере увеличения концентрации полиэлектролитов с образованием комплексов между ними в объеме раствора.

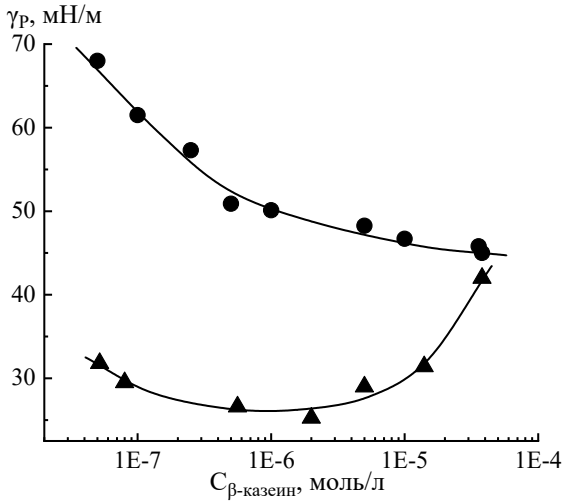


Рис. 3. Изменение равновесного поверхностного натяжения от концентрации белка: 1 – β-казеин, 2 – β-казеин + $C_{16}Im\text{-}(CH_2)_2\text{-}ImC_{16}$.

Такое поведение свидетельствует о проявлении выраженного механизма конкурентной адсорбции в смесях ПАВ+полиэлектролит с доминирующим влиянием высокомолекулярных полиэлектролитов – гуматов натрия и β-казеина. Образующиеся комплексы уходят в объем раствора, а границу раздела фаз занимает избыток полиэлектролита.

Заключение. Выявлено необычное поведение смесей дикатионных имидазолиевых ПАВ и природных полиэлектролитов (гуматы натрия и β-казеин) на границе раздела жидкость-газ. Образование таких молекулярных комплексов в объеме раствора может оказаться полезным для практического применения, например, в качестве средств доставки лекарственных препаратов и ДНК в клетки организмов.

Информация о финансовой поддержке: *Исследования проводились в рамках финансируемой НИР «FRES 2026-0012».*

Список литературы

1. Ferber, C. Polyelectrolyte–surfactant complex: phases of self-assembled structures / C. Ferber, H. Lowen // Faraday Discuss. – 2005. – V. 128. – P. 389-405. DOI: 10.1039/b404677c.
2. Goddard, E. D. Polymer/Surfactant Interaction: Interfacial Aspects / E. D. Goddard // Journal of Colloid and Interface Science. – 2002. – V. 256(1). – P. 228-235. DOI: 10.1006/jcis.2001.8066.
3. Nylander, T. Formation of polyelectrolyte-surfactant complexes on surfaces / Nylander T., Samoshina Y., Lindman B. // Advances in Colloid and Interface Science. – 2006. – V. 16. – P. 123-126. DOI 10.1016/j.cis.2006.07.005.
4. Zabolotniy, A. A., Dicationic bis-imidazoliums as a platform for ionic liquids: Long tails and short spacers. / A. A. Zabolotniy, E. N. Trush, O. M. Zarechnaya, V. A. Mikhailov // Journal of Ionic Liquids. – 2022. – V. 2. – P. 100045. DOI: 10.1016/j.jil.2022.100045.

УДК 631.416.1+544.723:338.5:54-142

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ С СОРБИТОЛОМ

Хилько С.Л., канд. хим. наук, ст. науч. сотр., ORCID 0009-0000-0213-6487,
Рогатко М.И., ORCID 0009-0005-1764-9193,
Шелест В.С., ORCID 0009-0001-2544-5909,
Семенова Р.Г., канд. хим. наук, ORCID 0009-0004-2873-2112,
Макарова Р.А., канд. хим. наук, ORCID 0009-0007-1050-3487
ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко»,
г. Донецк, РФ
sv-hilko59@yandex.ru

Введение. Гуминовые кислоты (ГК) являются природными полиэлектролитами. Это высокоароматические сопряженные структуры, содержащие большое количество активных кислых групп, прежде всего карбоксильных и гидроксильных.

Актуальной задачей химии природных соединений является поиск новых путей модификации их макромолекул, для целенаправленного изменения структуры и придания им заданных свойств [1].

В настоящее время перспективной является разработка механохимических методов проведения химических реакций, как экологически безопасных и экономически выгодных.

Целью работы было исследование возможности взаимодействия гуминовых кислот с сорбитолом и поверхностно-активные свойства нового вида поверхностно-активного вещества (ПАВ).

Основная часть. Была изучена возможность взаимодействия гуминовой кислоты с сорбитолом в планетарной мельнице «Активатор 2S» (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск) с ускорением 23.8 g (при скорости вращения корпуса и сателлитов 500 об/мин) в течение 5 минут и в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации $\nu = 50$ Гц и амплитуде $A = 3.0 – 5.0$ мм. Время механообработки составляло 5 минут.

ИК спектры высушенных веществ регистрировали на ИК фурье-спектрометре «СИМЕКС» ФТ-801 с приставкой НПВО на кристалле ZnSe (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск).

Сорбитол является органическим соединением, которое относится к классу полиолов. В отличие от других сахаров структура его молекулы не имеет кольца и существует в линейном виде. При дегидрировании сорбитола могут образовываться циклические эфиры (сорбитаны), которые применяются для получения поверхностно-активных веществ при их взаимодействии с жирными кислотами (спаны).

Следует отметить, что химический процесс получения сорбитанов достаточно сложен, связан с применением катализаторов (например, рас-

плавы неорганических солей, концентрированные кислоты или щелочи) при высокой температуре (180-220 °С) [2].

Механохимический синтез проводили при комнатной температуре в отсутствии растворителей, т.е. в твердой фазе [3].

На рисунке 1 приведены ИК спектры гуминовой кислоты, сорбитола и продукта их твердофазного взаимодействия. В спектре продукта реакции наблюдается смещение полос поглощения гуминовых кислот в области 1700-1600 см$^{-1}$, а также изменение формы, положения и интенсивности полос поглощения, принадлежащих сорбитолу, в области 1400 и 1080-980 см$^{-1}$. Можно предположить, что ГК и сорбитол способны взаимодействовать при механообработке.

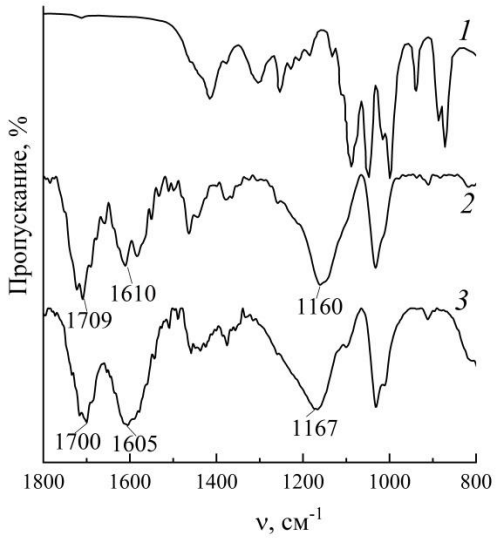


Рис. 1. ИК спектры соединений на кристалле ZnSe: сорбитол (1), гуминовая кислота (2), продукт взаимодействия ГК+сорбитол (3)

При механохимической обработке (МО) возможно дегидрирование сорбитола с образованием сорбитана и его взаимодействие с гуминовой кислотой, аналогично взаимодействию с жирными кислотами.

На рисунке 2 приведена возможная схема взаимодействия гуминовой кислоты с сорбитолом:

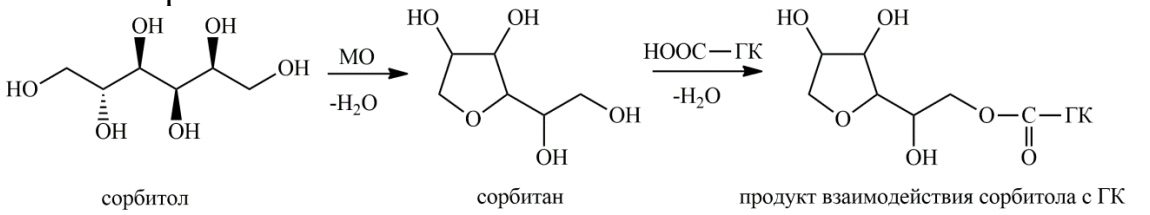


Рис. 2. Возможная схема механохимической реакции взаимодействия гуминовой кислоты с сорбитолом

Были исследованы поверхностно-активные характеристики раствора натриевой соли продукта реакции на границе раздела с воздухом. Такой продукт реакции, как новое поверхностно-активное вещество, подобное спанам, должен был бы обладать поверхностной активностью.

На рисунке 3 приведены зависимости изменения равновесного поверхностного натяжения от концентрации растворов.

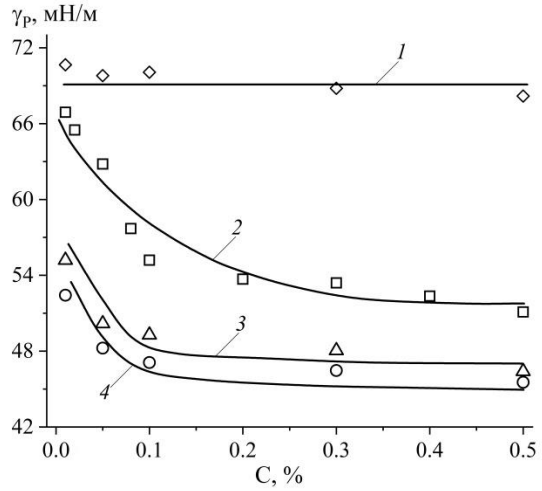


Рис. 3. Зависимости изменения равновесного поверхностного натяжения для растворов: 1 - сорбитол; 2 – $ГН_{исх}$; 3 - $ГН_{ГК+сорбитол}$ (планетарная мельница); 4 - $ГН_{ГК+сорбитол}$ (вибрационный аппарат)

Как следует из приведенных данных, соли продуктов взаимодействия гуминовых кислот с сорбитолом проявляют более выраженные поверхностно активные свойства по сравнению с раствором исходного гумата натрия. При этом соли продуктов реакции, полученные с использованием механообработки как в планетарной мельнице, так и в вибрационном аппарате, показали примерно одинаковую поверхностную активность на границе раздела их растворов с воздухом. Это значит, что энергия механического воздействия в разных аппаратах-механореакторах сопоставима по величине.

Заключение. Установлена возможность взаимодействия гуминовой кислоты с сорбитолом методом твердофазного синтеза в механореакторах с разным механизмом механического воздействия. Показано, что продукты реакции обладают более выраженными поверхностно-активными свойствами по сравнению с немодифицированным образцом.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FRES-2026-0012).*

Список литературы

1. Патрушев, М. В. Синтетическая биология: основные характеристики направления / М. В. Патрушев, А. А. Борисова, З. Б. Намсараев // Российские нанотехнологии. – 2023. – Т. 18, № 3. – С. 311-319. – DOI: 10.56304/S1992722323030081.
2. Li, J. Sorbitol dehydration in a $ZnCl_2$ molten salt hydrate medium: molecular modeling / J. Li, W. Buijs, R. J. Berger, et al. // Catal. Sci. Technol. – 2014. – Vol. 4. – P. 152-163. DOI: 10.1039/c3cy00686g.
3. Pagola, S. Outstanding advantages, current drawbacks, and significant recent developments in mechanochemistry: A perspective view (Review) / S. Pagola // Crystals. – 2023. – Vol. 13. – P. 124-157. DOI: 10.3390/cryst13010124.

УДК 532.6:541.183 + 547.992

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЛЕЙ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ С ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДОМ

Хилько С.Л., канд. хим. наук, ст. науч. сотр., ORCID 0009-0000-0213-6487,
Рогатко М.И., мл. науч. сотр., ORCID 0009-0005-1764-9193,
Семенова Р.Г., канд. хим. наук, ORCID 0009-0004-2873-2112,
Макарова Р.А., канд. хим. наук, ORCID 0009-0007-1050-3487,
Таперко Г.В.
ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко»,
г. Донецк, РФ
sv-hilko59@yandex.ru

Введение. Соли гуминовых кислот (гуматы натрия, ГН) относятся к слабым природным полиэлектролитам. Это наноразмерные полиоксиполикарбоновые кислоты, содержащие ароматические и алифатические фрагменты в структуре макромолекул. Гуминовые кислоты (ГК) обладают многообразными выраженными физико-химическими и биологическими свойствами [1]. Катионные поверхностно-активные вещества (КПАВ) отличаются бактерицидными, антикоррозионными и другими полезными свойствами [2].

Комплексы полиэлектролитов (ПЭ) с противоположно заряженными молекулами мицеллообразующих ПАВ представляют собой сложные самоорганизующиеся системы, состав и строение которых определяются взаимным влиянием полиэлектролитов и ПАВ [3].

Исследование особенностей взаимодействия природных полиэлектролитов (соли гуминовых кислот, гуматы натрия, ГН) с катионным ПАВ (цетилтриметиламмоний бромидом, ЦТАБ) при сочетании полезных свойств этих компонентов может оказаться полезным в плане практического применения. Например, при создании фармацевтических, косметических и бытовых композиций с заданными свойствами и улучшенными потребительскими характеристиками.

Целью работы было исследование растворимости смесей ГН с ЦТАБ, разного состава в водных растворах и характеристика свойств комплексов ГН+ЦТАБ методом ИК спектроскопии.

Основная часть. Модифицированные гуминовые кислоты получали методом твердофазного синтеза. Взаимодействие гуминовых кислот с мочевиной (МЧ) или полиэтиленгликолем (ПЭГ-6000) проводили в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации $\nu = 50$ Гц и амплитуде A = 3.0-5.0 мм. Время механообработки составляло 5 минут.

Закономерности растворимости гуминовых веществ при добавлении ЦТАБ к водным растворам гумата натрия получали на основе зависимостей:

$$D_x / D_0 \times 100\ \% = f (C_{ЦТАБ}),$$

D_x – оптическая плотность раствора ГН при концентрации добавленного ЦТАБ,
D_0 – оптическая плотность исходного раствора ГНэ

ИК спектры образцов гуминовых соединений в таблетках KBr (концентрация вещества в таблетке составляла 0.5%) регистрировали на спектрометре **SPECORD 75IR.**

Зависимость изменения оптической плотности растворов гуматов натрия (D_0/D_x) от концентрации ЦТАБ приведена на рисунке 1.

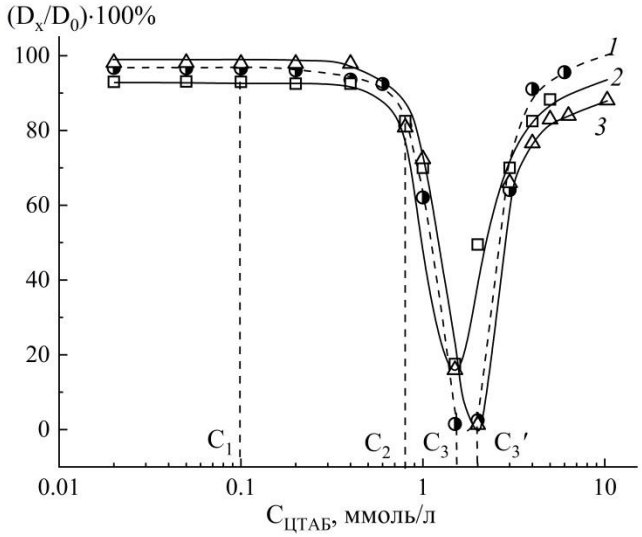


Рис. 1. Изменение величины D_x/D_0 растворов смесей гуматов натрия с ЦТАБ в зависимости от концентрации ЦТАБ: 1 – ГН; 2 – $ГН_{ГК+ПЭГ}$; 3 – $ГН_{ГК+мочевина}$.
Концентрация растворов солей гуминовых кислот, С = 0.04 %

В области концентраций ЦТАБ до C_2 ммоль/л растворимость ГН практически не снижается. Увеличение концентрации ЦТАБ в диапазоне от C_2 до C_3, C_3' ммоль/л приводит к резкому снижению растворимости ГН вплоть до выпадения осадка при значениях C_3, C_3' моль/л ЦТАБ, а дальнейшее повышение концентрации $C_{ЦТАБ} > C_3$, C_3' способствует увеличению растворимости солей гуминовых кислот.

Способность взаимодействовать компонентов в смесях ГН+ЦТАБ была показана методом ИК спектроскопии (рисунок 2). В ИК спектрах упаренных растворов гумата натрия с ЦТАБ при различных концентрациях ЦТАБ наблюдаются полосы поглощения исходных реагентов. При этом в системах, где концентрация ЦТАБ не превышает 1.0 ммоль/л спектры смесей в области 2000-400 $см^{-1}$ практически не отличаются от спектра исходного гумата натрия. При дальнейшем увеличении концентрации ЦТАБ в системе до 1.0 ммоль/л в спектрах проявляется полоса поглощения в области 1450 $см^{-1}$, принадлежащая ЦТАБ ($\delta_{с-н}$), и интенсивность ее растет с ростом концентрации ЦТАБ. В области валентных колебаний С-Н (ν = 2800-2900 $см^{-1}$) интенсивность этих полос поглощения возрастает пропорционально росту концентрации ЦТАБ. Интенсивность полосы гумата натрия при 1580 $см^{-1}$ ($\nu^{as}_{-COO^-}$) остается практически неизменной до достижения концентрации ЦТАБ 2.5 ммоль/л. При этой концентрации интенсивность полосы $\delta_{с-н}$ резко возрастает, а полосы $\nu^{as}_{-COO^-}$ уменьшается и это позволяет

предположить, что количество ГН в этой смеси экранируется. Дальнейшее увеличение концентрации ЦТАБ до 5.0 ммоль/л приводит к увеличению интенсивности полосы поглощения валентных колебаний С-Н (ν = 2800-2900 см$^{-1}$) ЦТАБ, что может быть связано с увеличением содержания ЦТАБ в смеси.

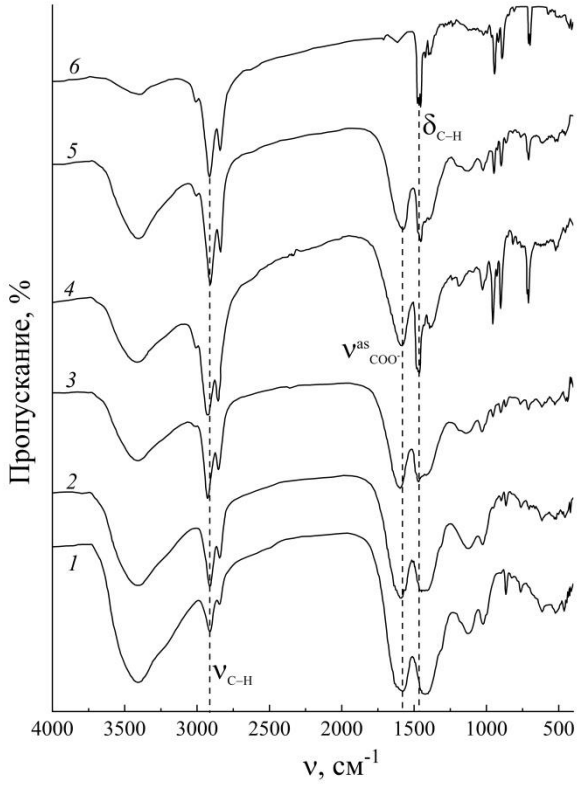


Рис. 2. ИК спектры смесей ГК + ЦТАБ:
1 – ГК, 2 – ГК + ЦТАБ, С=0.5 ммоль/л; 3 – ГК + ЦТАБ, С=1.0 ммоль/л;
4 – ГК + ЦТАБ, С=2.5 ммоль/л; 5 – ГК + ЦТАБ, С=5.0 ммоль/л; 6 – ЦТАБ

Заключение. Показана способность образования комплексов ГН+ЦТАБ разного состава при увеличении концентрации ЦТАБ в растворе, которая связана с их растворимостью в воде.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FRES-2026-0012).*

Список литературы

1. Попов, А. И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / А. И Попов // СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та. – 2004. – 245 с. – ISBN 5-288-03516-4.
2. Абрамзон, А. А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение / А. А. Абрамзон // Л.: Химия, 1981. – 304 с.
3. Холмберг, К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг // Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 526 с. – ISBN 978-5-94774-363-0.

УДК 544.6:546.26

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГРАФИТА ИЗ СТЕРЖНЕЙ ОТРАБОТАННЫХ Zn-C БАТАРЕЙ

Чердакли Ю.П., ORCID: 0009-0000-8465-6944,
Карташинская Е.С., д-р хим. наук, ORCID: 0000-0002-3132-736X
ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, РФ
yuliatcherdakli@yandex.ru

Отработанные химические источники тока являются одним из наиболее распространённых видов техногенных отходов. Ежегодное увеличение объёмов их потребления приводит к накоплению значительного количества использованных батарей, содержащих как токсичные компоненты, так и ценные материалы, пригодные для вторичного использования [1]. Одними из таких отходов являются графитовые стержни Zn-C батарей, которые могут рассматриваться в качестве доступного углеродного сырья для получения функциональных материалов различного назначения.

Особый интерес представляют углеродные сорбенты, обладающие развитой поверхностью, химической устойчивостью и возможностью направленной модификации структуры. Использование графитовых стержней отработанных батарей для получения сорбентов позволяет одновременно решать задачи утилизации опасных отходов и разработки новых материалов для водоочистки.

Целью данной работы являлось исследование влияния условий окислительной модификации графита, полученного из стержней отработанных батарей, на его сорбционные свойства по отношению к метиленовому голубому.

В качестве исходного сырья были использованы графитовые стержни отработанных Zn-C батарей. Предварительно графитсодержащий стержень подвергался механической очистке от остатков активной массы и электролита, обеззоливанию и последующей сушке. Далее проводилась стадия предокисления с использованием персульфата калия ($K_2S_2O_8$) в сернокислой среде под действием ультразвуковой обработки. После этого реакционная смесь подвергалась нагреву на водяной бане при температуре 60 - 80 °C при постоянном перемешивании, что обеспечивало активацию поверхности графита и формирование дефектных участков. Следующим этапом была окислительная функционализация графита по модифицированному методу Хаммерса [2]. Окисление проводили в системе H_2SO_4/H_3PO_4-$KMnO_4$ при пониженной температуре с последующей выдержкой при 35–45°C. Реакцию останавливали добавлением воды и пере-

киси водорода. Полученный продукт подвергался многократному промыванию до нейтрального pH, ультразвуковому воздействию и отстаиванию в течение 12 часов. На следующий день верхняя фракция помещалась на чашку Петри и подвергалась сушке при комнатной температуре. Полученные плёнки оксида графита (ОГХ), а также оставшийся после этого высушенный порошкообразный осадок были объектами дальнейших исследований.

В ходе синтеза варьировали концентрацию перманганата калия, температуру, продолжительность обработки, условия ультразвукового воздействия, сушки и последующей отмывки продуктов реакции. В результате была получена серия образцов, различающихся степенью структурно-химической модификации поверхности. Сорбционные свойства исследовали методом адсорбции метиленового голубого из водных растворов [3]. Для всех образцов определяли степень извлечения красителя и сорбционную ёмкость (табл. 1).

Таблица

Функционализированные углеродные материалы

№ образца	Сорбционная ёмкость X, мг/г	Степень извлечения адсорбата, R, %	Расчётная удельная поверхность S, $м^2/г$
1. Графит из батарейки, необеззоленый	0,895	7,00	2,194
2. Графит из батарейки, обеззоленный	1,439	11,25	3,526
3. Графит из батарейки, обеззоленный (терморасширенный)	1,887	14,75	4,623
4. ОГХ пленка 2, 6 г $KMnO_4$, 4 часа	9,323	72,88	22,842
5. ОГХ пленка 3, 6 г $KMnO_4$, 2 часа	9,563	74,75	23,43
6. Порошок ОГХ, 3 г $KMnO_4$	11,09	86,73	27,184

Данные таблицы демонстрируют существенное влияние условий обработки на сорбционные характеристики исследуемого материала. Так, например, попытки интеркалирования азотной кислотой образца графита из батарейки с последующим терморасширением не увенчались успехом, что также видно по величине сорбционной ёмкости этого образца по отношению к метиленовому голубому. В этом отношении графит из отработанных батарей несоизмеримо проигрывает природному чешуйчатом графиту [4] и стоит на одном уровне с обеззоленным образцом. Окислительная модификация существенно изменяет картину. По сравнению с исход-

ным материалом степень извлечения метиленового голубого для плёнок возрастает более чем в 10 раз, что сопровождается увеличением площади удельной поверхности и сорбционной ёмкости. При этом следует отметить, что помимо классических плёнок оксида графита по методу Хаммерса и его возможных модификаций, сорбционные свойства были также исследованы у порошка, оставшегося после отстаивания при получении плёнок ОГХ. Оказалось, что последний наиболее ярко проявляет сорбционные свойства.

Предполагается, что адсорбция метиленового голубого осуществляется за счёт совокупности механизмов, включающих взаимодействие молекул красителя с кислородсодержащими функциональными группами поверхности, π-π взаимодействий с доменами графитоподобной поверхности, что усиливается более развитой поверхностью модифицированного материала [3].

Таким образом, показано, что окислительная модификация графитосодержащего материала приводит к значительному повышению его сорбционной ёмкости. Полученные результаты подтверждают перспективность использования стержней отработанных Zn-C батарей в качестве вторичного сырья для создания сорбционных материалов экологического назначения.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена в рамках бюджетной темы FRES-2026-0015 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.*

Список литературы

1. Zinc–Carbon Battery Recycling for Investigating Carbon Materials for Supercapacitor Applications / T. T. T. Vuong, Ph. L. Nguyen [et al.] // ACS Omega. – 2024. – Vol. 9, No. 21. – P. 22543-22556. – DOI 10.1021/acsomega.3c08537. – EDN OVSCBT.
2. Marcano, D. C. Improved synthesis of graphene oxide. / D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin [et al.] // ACS Nano. – 2010. – Vol. 4, No 8. – P. 4806-4814. – DOI: 10.1021/nn1006368.
3. Mounra, E. Adsorption of Some Cationic Dyes onto Two Models of Graphene Oxide. / E. Mounra, A. Malloum, J.J. Fifen [et al.] // Journal of Molecular Modeling. – 2023. –Vol. 29, article 380. – DOI: 10.1007/s00894-023-05761-8.
4. Thermally expanded graphite from graphite nitrate cointercalated with ethyl formate and acetic acid: Morphology and physicochemical properties / Y. V. Berestneva, A. A. Voitash, E. V. Raksha [et al.] // Journal of Physics: Conference Series: 2, Veliky Novgorod, 05–06 November 2020 years. – Veliky Novgorod, 2020. – P. 012004. – DOI 10.1088/1742-6596/1658/1/012004. – EDN UMMUEQ.

УДК 662.7:552.57

АНАЛИЗ СМОЛЫ УГЛЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННОЙ ПРИ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОМ ПИРОЛИЗЕ (800 ºС)

Шевкопляс В.Н., канд. хим. наук, ст. науч. сотр.**,**
ORCID 0009-0003-5595-9470,
Никитенко Д.В., ORCID 0000-0001-6902-8114
ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР
vladim.shevk@yandex.ru

Введение. Анализ литературных источников однозначно свидетельствует, что в мире наблюдается тенденция по все более широкому использованию растительной биомассы или ее составляющих (целлюлоза и лигнин) и торфа – углеобразователи в различных технологических процессах, как альтернативного источника получения органического углерода. Проведение среднетемпературного пиролиза в сочетании с физико-химическим анализом получаемых продуктов, в частности смолы, может дать дополнительную информацию об изменениях, которые протекают в структуре углеобразователей при нагревании.

Цель работы. Сравнительный анализ среднетемпературной смолы (800 ºС), углеобразователей методом ^{1}H ЯМР-спектроскопии.

Основная часть. Для проведения исследований были взяты 6 образцов углеобразователей (C^{daf}, %): целлюлоза – 44,3 (фильтровальная бумага, ТУ 6-09-1678-77); древесина хвойная (хв.) – 51,6; древесина лиственная (лист.) – 52,8; торф-1 – 56,8; торф-2 – 57,0; лигнин – 59,0 (остаток гидролизной переработки древесины, ТУ 13-0281036-029-94). Смолу пиролиза, полученную при 800 ºС по методике [1], анализировали методом ^{1}H ЯМР-спектроскопии на приборе AVANCE-II-400 («Bruker Bio-Spin GmbH», Германия) с рабочей частотой 400 МГц; растворитель $CDCl_3$ Отнесение химических сдвигов протонов было сделано согласно работе [2].

Анализ ^{1}H ЯМР-спектров выявил некоторые особенности в структурно-групповом составе смолы углеобразователей. Видно (рис. 1), что смола целлюлозы характеризуется большим числом единичных сигналов разной интенсивности, относящихся к протонам циклических олефиновых изомеров (4-, 5- и 6-членные циклы), содержащих гетероатом кислорода, которые образуются после деструкции целлюлозы. Спектр смолы лигнина имеет хорошо разрешенные сигналы протонов в области 6,0-5,0 м.д. и 4,5-3,5 м.д., которые свидетельствуют о наличии метоксигрупп, связанных с ароматическими кольцами.

Видно (рис. 2), что спектр смолы древесины (лист.) имеет более интенсивные сигналы протонов *о*–метоксигруппы (3,9 м.д.) и сигналы протонов ароматического кольца (6,9 м.д.) по сравнению со спектром смолы древе-

сины (хв.), что указывает на различия в исходной структуре лигнина древесины (хв.) и лигнина древесины (лист.).

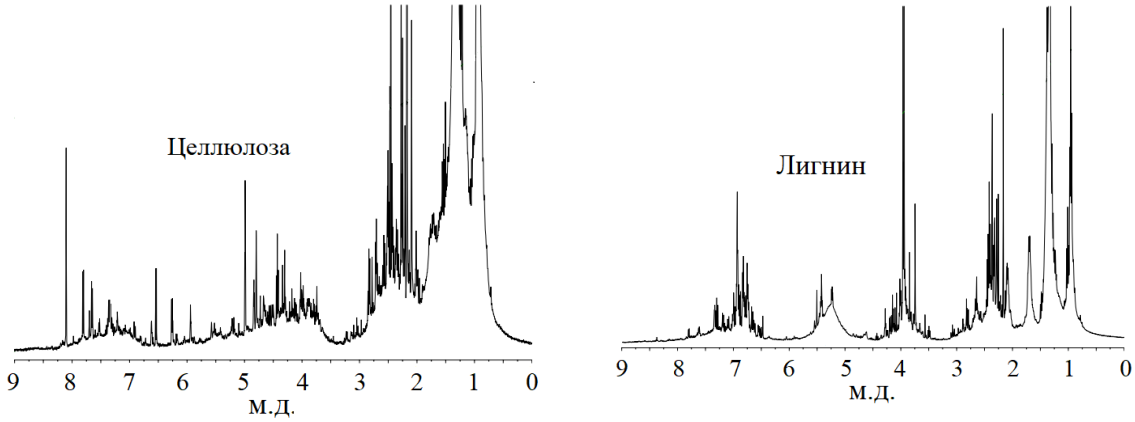


Рис. 1. ^{1}H ЯМР-спектры смолы (800 ºС)

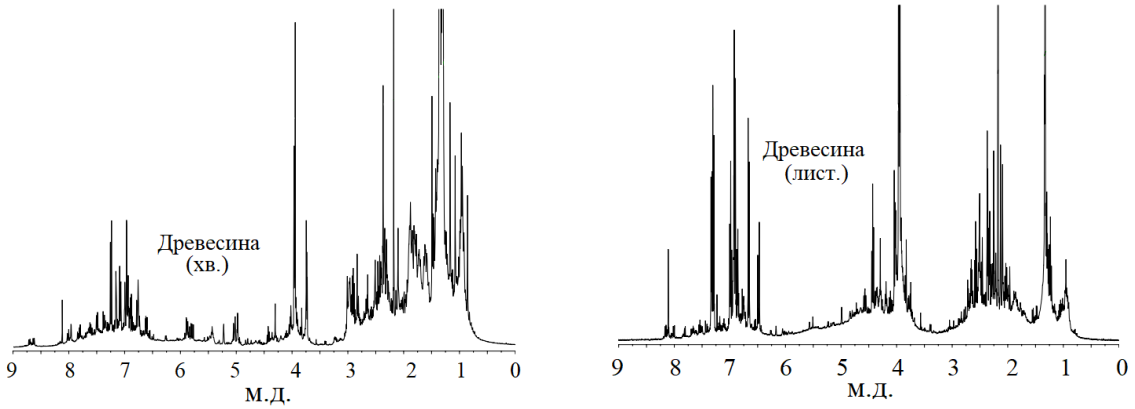


Рис. 2. ^{1}H ЯМР-спектры смолы (800 ºС)

Видно (рис. 3), что спектры смолы, полученной из торфа-1 и торфа-2, имеют некоторые отличительные особенности.

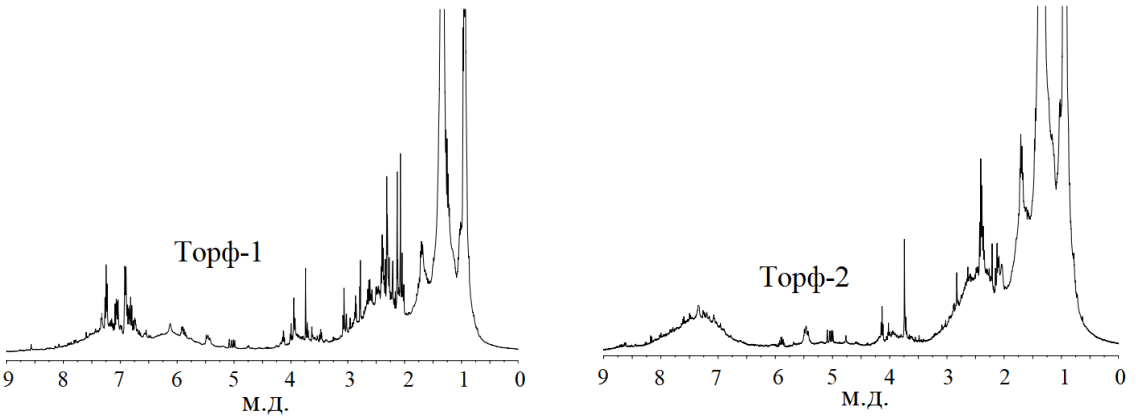


Рис. 3. ^{1}H ЯМР-спектры смолы (800 ºС)

Области спектра 8,2-6,5 м.д. и 6,2-4,2 м.д. представлены менее интенсивными сигналами, что указывает на низкое содержание в смоле торфов $H_{ар}$ протонов и олефинов. Сигналы протонов с химическими сдвигами в диапазоне 5,0-0,3 м.д. могут характеризовать ее как смолу с большим содержанием $H_{ал}$ протонов.

Количественное распределение Н протонов (9,0-0,3 м.д.) в смоле пиролиза показало (табл. 1), что все спектры характеризуются высоким содержанием $H_{ал}$ протонов: 91,8% (целлюлоза) – 75,7% (древесина лист.).

Таблица 1

Интегральная интенсивность (I) протонов Н в смоле пиролиза, полученной из углеобразователей при 800 °С (время – 10 мин)

Образец	C^{daf}, %	$H_{ар}$	Ph-OH+H_F	$H_{ал}$
		9,0-6,0	6,0-5,0	5,0-0,3
Целлюлоза	44,3	6,5	2,7	91,8
Древесина (хв.)	51,6	14,6	3,3	82,1
Древесина (лист.)	52,8	19,0	5,3	75,7
Торф-1	56,8	13,0	2,9	84,1
Торф-2	57,0	8,7	1,7	89,6
Лигнин	59,0	13,0	8,1	78,9

Высокая доля $H_{ар}$ протонов в смоле древесины (лист.) и древесины (хв.) – 19,0% и 14,6% соответственно, указывает на наличие сигналов как $H_{ар}$ протонов *о*–метоксифенола, так и протонов циклических кислородсодержащих олефинов, образующихся при циклизации осколков целлюлозы (*D*–глюкозы). Определено, что в смоле лигнина доля фенольных соединений (Ph-OH+H_F) может достигать 8,1%. Смола, полученная из целлюлозы и торфов характеризуется низким содержанием $H_{ар}$ протонов (6,5-13,0-8,7%) и Ph-OH+H_F протонов (2,7-2,9-1,7%) соответственно.

Заключение. Предложенный подход ^{1}Н ЯМР-спектрального анализа смолы среднетемпературного пиролиза (800 °С) может быть использован для оценки качества углеобразователей и дальнейших путей рационального их использования.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема* FRES-2026-0012*).*

Список литературы:

1. Скляр, М.Г., Тютюнников Ю.Б. Химия твердых горючих ископаемых. – Киев: Вища школа, 1985. – 247 с.
2. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимм Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. – М.: Лаборатория знаний, 2014. – 557 с.

УДК (547.458.61+543.632.523):615.33

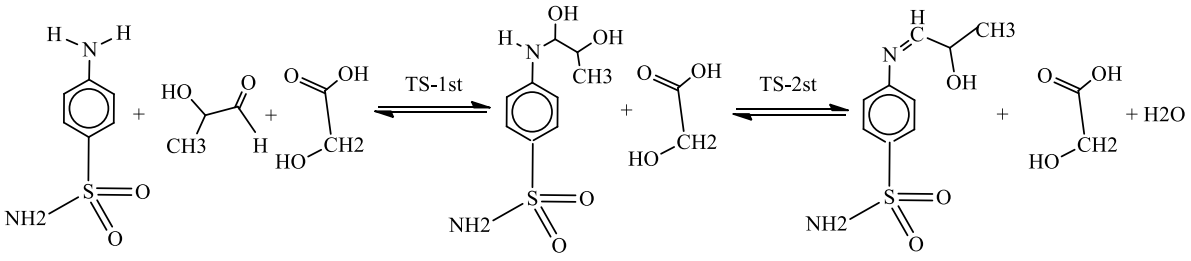
ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУЛЬФАНИЛАМИДА С ОКИСЛЕННЫМ КРАХМАЛОМ

Шевчук Н.О., ORCID 0009-0007-3861-0794,
Заречная О.М., канд. хим. наук, ORCID 0000-0002-6069-3967,
Тюрина Т.Г., д-р хим. наук, ORCID 0000-0003-2950-3616,
Крюк Т.В., канд. хим. наук, ORCID 0000-0002-8538-5856
ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко»,
г. Донецк, РФ
minarina@mail.ru

Введение. Полимерные системы доставки лекарств, которые представляют собой конъюгаты «полимер–лекарственное вещество (ЛВ)» и обеспечивают биосовместимость, лучшую устойчивость к деградации, пролонгированное высвобождение ЛВ, могут быть синтезированы за счет присоединения ЛВ к полимерной основе с образованием лабильной связи – линкера, способной к расщеплению при введении в живой организм с высвобождением лекарственного средства в целевой зоне [1].

Целью работы являлось теоретическое исследование взаимодействия «альдегид – первичный амин» на примере модельной системы «лактальдегид – сульфаниламид – гликолевая кислота», а также синтез конъюгатов антибактериального препарата сульфаниламида путем механообработки его смеси с окисленным крахмалом (ОКр) в присутствии кислотного катализатора.

Основная часть. В связи с тем, что мономерное звено ОКр, и, следовательно, активированные комплексы и продукты реакции с его участием могут принимать множество конформаций, для расчетов были использованы модельные структуры альдегидного реагента. С использованием композитного метода r^2SCAN-3c [2] теории функционала плотности (пакет ORCA 6.1.1 [3]) проведено моделирование и оценка энергетики реакции образования основания Шиффа при взаимодействии сульфаниламида с лактальдегидом в присутствии карбоновой (гликолевой) кислоты в качестве катализатора:



Для оценки эффекта кислотного катализа на энергетические барьеры выполнены также расчеты некаталитического пути. Активационные и тер-

модинамические параметры реакций относительно суммы свободных молекул реактантов и продуктов в их наиболее стабильных конформациях для стандартного состояния идеального газа 1 атм и T=298 K приведены в таблице.

Таблица

Активационные и термодинамические характеристики элементарных стадий реакций (кДж/моль)

Активационные характеристики	$\Delta H^{\neq}$	$\Delta G^{\neq}$
Некаталитический механизм		
(1-я стадия)	115.7	175.7
(2-я стадия)	231.7	230.4
Каталитический механизм		
(1-я стадия)	-52.1	65.1
(2-я стадия)	16.6	72.9
Термодинамические характеристики	$\Delta_r H^o$	$\Delta_r G^o$
1-я стадия	-47.6	10.7
2-я стадия	76.6	27.2
Сумма	29.0	37.9

Согласно результатам расчета, высокий барьер свободной энергии для некаталитического механизма на обеих стадиях указывает на отсутствие реакции в стандартных условиях. Возможность образования конъюгата в условиях механообработки в высокоэнергетическом вибрационном аппарате 75Т-ДрМ (действующая нагрузка 339–550 Н), катализируемой кислотной добавкой, подтверждается данными ИК и ЯМР спектроскопии. В фосфатном буфере (37 °C) наблюдается пролонгированное высвобождение препарата из конъюгата: ~50% за 45 мин; ~100% в течение 7 суток.

Заключение. Проведенный расчет показал, что стадия дегидратации интермедиата карбиноламина до основания Шиффа определяет скорость всего процесса; введение кислотного катализатора существенно (почти в три раза) снижает $\Delta G^{\neq}$ обеих стадий. Твердофазный синтез с приложением высокой точечной нагрузки позволяет осуществить реакцию.

Информация о финансовой поддержке: *Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект FRES-2026-0012).*

Список литературы

1. Rachmandani, A. Y. Polymer–Drug Conjugates for Oral Delivery: Design Strategies, Barriers, and Translational Progress // A. Y. Rachmandani, Iskandarsyah, E. Sagita // Journal Syifa Sciences and Clinical Research (JSSCR). – 2026. – Vol. 6, No. 2. – P. 266-285. – DOI 10.37311/jsscr.v8i2.37187.
2. r2SCAN-3c: A «Swiss army knife» composite electronic-structure method / S. Grimme, A. Hansen, S. Ehlert, J. M. Mewes // J. Chem. Phys. – 2021. – Vol. 154, No. 6. – Art. No. 064103. – DOI 10.1063/5.0040021.
3. Neese, F. Software update: the ORCA program system, version 6.0 / F. Neese // WIRES Comput. Molec. Sci. – 2025. – Vol. 15, No. 2. – Art. No. e70019. – DOI 10.1002 / wcms.70019.

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Аналитическая химия

Дроздова Е.В., *Кучменко Т.А.* Ранжирование изделий из пвх-пластизоля на группы опасности с применением RGB-проекции многомерных данных пьезокварцевого микровзвешивания 7

Кучменко Т.А., Дроздова Е.В., *Вандышев Д.Ю.*, *Потапов А.Ю.* Мониторинг порчи рыбы пьезосенсорами с наноструктурированными фазами азолотриазинов 10

Кучменко Т.А., *Умарханов Р.У., Жданкина А.В., Левченко В.А.* Сравнение единичных сенсоров для обеспечения контроля летучих соединений из пенополиуретана 12

Кучменко Т.А., *Умарханов Р.У.* Цифровые характеристики запаха пенополиуретана 16

Новикова Л.Б., Кучменко Т.А., Менжулина Д.А., Новикова А.О. Анализ паттернов летучих соединений кожи «Электронным носом» у добровольцев с болезнью паркинсона и рассеянным склерозом 20

Кучменко Т.А., Хмелевская Т.Н. Применение кинетических параметров сорбции для дифференциации газового профиля кожи 22

Шуба А.А. Оценка влияния матрицы пробы на сигналы пьезосенсоров 26

Биохимия и органическая химия

Базов С.В., Бобошко Л.Г.,Михайлов В.А. 4-арил- и 4-гетерил-2-аминотиазолы как потенциальные аллостерические ингибиторы киназ 28

Безбожная Т.В Прямое арилирование неактивированных аренов катализируемое фенантролиновым комплексом платины (II). региоселективность и хемоселективность реакций 30

Белоусова И.А., Котенко А.А. Влияние температуры на щелочной гидролиз фос в организованных микрогетерогенных средах 32

Бондаренко В.В., *Бахтин С.Г.* Разработка подхода к синтезу 3-иодтиронамина 35

Вотинцева С.А., Козвонин В.А., *Товстик Е.В.* Исследование каталазы, адсорбированной на мезопористом кремнезёме, в качестве каталитического элемента пероксидной системы для обработки контактных линз 36

Запорожец О.О., Абрамянц М.Г., Пехтерева Т.М., Ломов Д.А. Особенности фенацилирования производных имидазо[4,5-*c*]пиридина и *β*-карболина 38

Заречная О.М., *Орехова Т.В., Михайлов В.А*. Нековалентные взаимодействия в аддукте триметиламин-n-оксида и хлорида иода 40

Кравченко Е.М., Дорошкевич В.С. Определение параметров уравнения михаэлиса-ментен реакции лакказного окисления *орто*-фенилендиамина 42

Лебедева Д.А., *Сидорова О.И.*, *Баймуратова Р.К.*, *Джардималиева Г.И.*, *Клюев М.В.* Палладийсодержащие металл-органические каркасы в реакциях гидрогенизации органических соединений 44

Пересадченко А.Н., Афанасьев В.В., Алехов Ю.А., Шавшина А.Н., Садовая И.В. Определение прочности композита магнитно-абразивных порошков 47

Писарева И.А., Никулин С.С. Применение в производстве эмульсионных каучуков тетрафенилфосфоний бромида 51

Прокопьева Т.М., Туровская М.К., *Разумова Н.Г.*, *Гайдаш Т.С.* Дибромбромматы моно- и дикатионных пав – основа эффективных универсальных систем для разложения модельных аналогов экотоксикантов 53

Протасевич Ю.С., *Никитенко Д.В.*, *Михайлов В.А*. Бис-имидазолии в воде и хлороформе 56

Разумова Н.Г., *Базов С.В.*, *Бурховецкий В.В.*, *Глазунова В.А.*, *Карташинская Е.С.* Морфология агрегатов бис-имидазолиевых солей в воде и твердой фазе 58

Роман С.В. Вариативный синтез функционально замещенных 7-морфолино(пиперидино)-1,6-нафтиридинов 60

Соколов А.М., Бузаева М.В., Макарова И.А. Сорбционные свойства хитозана по отношению к ионам тяжелых металлов 63

Харанеко О.И., *Харанеко А.О.* Особенности NH-эпоксиметилирования 2-ацильных производных азагетероциклов 66

Хилько С.Л., *Рогатко М.И.*, *Шелест В.С., Семенова Р.Г.*, *Макарова Р.А.*, *Невечеря О.И.* Механохимический метод получения нитроаминогуминовых кислот 69

Чарьяров А.В., Бахтин С.Г. Моделирование кинетического расщепления рацематов кислотных реагентов в условиях нулевого порядка по энантиомерам 72

Неорганическая химия

Белоусова Е.Е., Вавилова С.М. О процессах дегидратации гидроксовольфраматов скандия 75

Бурков А.А., Химухин С.Н., Еремина К.П., Быцура А.Ю., Кулик М.А., Хе В.К. Послойное осаждение металлокерамических покрытий WC-NiAl на сталь 45 методами ЭИЛ и ЭИЛНЭ 77

Иванов А.Н., *Сунгурова А.В.*, *Куколь А.А.*, *Суркова П.А.*, *Панин В.Ю.* Плазменно-растворный синтез гидроксида эрбия 80

Капитанчук Е.Ю., Шаповалов В.В. Получение микроразмерных порошков меди и ее оксида с использованием метода твердофазного обмена 83

Лесин Д.А. Синтез и механизмы термолиза декаванадатов в ионной системе enH_2^{2+} - M^{2+} - $V_{10}O_{28}^{6-}$ - H^+ 86

Лямина Н.В., Садомцева О.С. Физико-химические аспекты образования и предотвращения осаждения кремниевой кислоты при глинокислотных обработках призабойной зоны пласта 89

Рипная М.М., Сердюк А.И. Селективное удаление свинца из промывных растворов, образующихся на стадиях переработки отработанных свинцовых аккумуляторов химическим методом 92

Садовая И.В., *Алехов Ю.А.* Синтез и исследование металлокерамических фильтроэлементов 95

Светлаков О.Ю., Громенко В.О. Получение субмикронных порошков оксидов и металлов Ni, Co методом твердофазного обмена 97

Светлаков О.Ю., *Шавшина А.Н.*, *Громенко В.О.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез пигментов шпинельного типа в системе $SnSO_4$-$CoSO_4$-Na_2O_2 100

Сергеева А.В., Лыга Р.И., Мальцева Н.А., Верескун А.Д., Карташева Е.В., Кузьмина А.А., Назарова М.А., Гладышкина А.В. Влияние солевых выцветов термоаномалий на состав водных источников 103

Сидак И.Л. Использование методов кинетического анализа в исследовании реакций твердофазного обмена 106

Турдиалиева Ш.И. Обессульфачивание и концентрирование экстракционной фосфорной кислоты из мытого обожженного концентрата 109

Хамидуллин С.В., *Хафизова А.Р.*, *Хамидуллин Р.В.* Разработка огнеупоров периклазофорстеритового состава 112

Черепанов Н.А., *Лесин Д.А.*, *Павлушин А.В.*, *Голуб А.Я.* Синтез солей $[Co(NH_3)_5I]X_2$ (X = Cl, Br, I, NO_3, ClO_4) и исследование их термического разложения методом электропроводности 115

Чурилова Д.В., Моряков В.В., Боднарюк С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе $MnSO_4$ - $Al_2(SO_4)_3$ - Na_2O_2 118

Шаповалов В.В., Чурилова Д.В. Композиционные углеродсодержащие адсорбенты на основе природного микрокремнезема 121

Шатило В.И., Савицкая В.С. Применение пониженных норм фосфорной кислоты для разложения фосфатного сырья 124

Юдахина С.В., Павлова И.А., Пономарев Д.В. Влияние упорядоченности каолинита на реологические свойства керамических масс 127

Яблочкова Н.В., Хаваланджи Р.А. Твердофазный синтез и границы гомогенности твердых растворов состава $Pb_{8-2x}Gd_xK_{2+x}(VO_4)_6$ со структурой апатита 130

Физическая химия

Белая Н.И., Белый А.В., Конайленко В.А., Сибилева А.Ю. Исследование радикального окисления кверцетина в присутствии олиго- и полисахаридов 132

Верескун А.Д., *Лыга Р.И.*, *Михальчук В.М.*, *Мальцева Н.А.*, *Душенко В.В.* Формирование и свойства эпоксидно-титаноксидных композитов при одностадийном синтезе 135

Гнатовская В.В., *Осколкова О.Н.*, *Хомутова Е.В.* Сравнительный анализ свойств оксида графита при различных способах сушки 137

Гуляева В.В., Зеленский М.Ю., Лозинский Н.С. Исследование углеродных сорбентов, модифицированных муравьиной кислотой и мочевиной 140

*Джигола Л.А., Зульфикарова А.Г., Кострыкина А.А. А*нализ потенциала агропромышленных отходов как возобновляемого источника для производства сорбционных материалов 143

Дмитриев Л.С., Барсукова М.А., Хомутов Е.В., Хомутова Е.В. Хромато-масс-спектрометрическое профилирование и *in silico* прогноз биологической активности компонентов экстрактов *cystoseira barbata* 146

Качалова Е.А., Белая Н.И., Белый А.В. Фенольно-сахаридные ассоциаты: антирадикальная активность и восстановительная способность 149

Кочетова Л.Б., Кустова Т.П. Квантово-химическое исследование влияния специфической сольватации на механизм реакции α-аланилвалина с 4-нитрофенилацетатом 152

Кустов С.О., Кустова Т.П., Магдалинова Н.А., Кочетова Л.Б. Влияние природы и состава растворителя на скорость ацилирования амида никотиновой кислоты 155

Лямина Н.В., Серебряков А.О. Мицеллярные растворы и их применение в процессах увеличения нефтеотдачи 158

Мальцева Н.А., *Михальчук В.М., Верескун А.Д.*, *Радченко Д.Э.*, *Глазунова В.А.*, *Дудар Д.Е.*, *Лыга Р.И.* Влияние бензотриазола на структуру и антикоррозионные свойства эпоксидно-аминных покрытий 161

Мащенко К.Ю., *Шуба А.А.* Сравнение теоретических и экспериментальных данных для водных растворов уксусной кислоты на границе раздела газ-жидкость 163

Михайлова Н.В., *Белый А.В.*, *Передерий А.Р.* Синергические эффекты экстрактивных галлотанинов в реакции с азот-центрированными радикалами 165

Назаренко Д.Г., Лозинский Е.Н., *Лозинский Н.С.* Получение и адсорбционные свойства композитов антрацита с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты 168

Полякова А.С., Джигола Л.А. Твердофазное концентрирование ионов меди растительным сорбентом – скорлупой арахиса 171

*Романюк Д.С., Черкашина Н.И., Павленко В.И., Пушкарская Д.В., Сидельников Р.В. И*сследование сорбции ионов Al^{3+} на оксиде графена 174

Семенюк Т.В. Изучение защитного действия ингибитора на углеродистую сталь в условиях, моделирующих пластовые воды нефтегазовых месторождений 177

Сунаргулов А.Б., Бакирова Э.Р., Кулиш Е.И. Реологические критерии выбора концентрации растворов поливинилового спирта для электроспиннинга 180

Хилько С.Л., Котенко А.А. Особенности взаимодействия природных полиэлектролитов с дикатионным имидазолиевым ПАВ 182

Хилько С.Л., Рогатко М.И., *Шелест В.С., Семенова Р.Г.*, *Макарова Р.А.* Поверхностно-активные свойства продукта взаимодействия гуминовых кислот с сорбитолом 185

Хилько С.Л., *Рогатко М.И., Семенова Р.Г.*, *Макарова Р.А.*, *Таперко Г.В.* Особенности взаимодействия солей гуминовых кислот с цетилтриметиламмоний бромидом 188

Чердакли Ю.П. Карташинская Е.С. сорбционные свойства функционализированных углеродных материалов на основе графита из стержней отработанных Zn-C батарей 191

Шевкопляс В.Н., Никитенко Д.В. Анализ смолы углеобразователей, полученной при среднетемпературном пиролизе (800 ºС) 194

Шевчук Н.О., Заречная О.М., Тюрина Т.Г., Крюк Т.В. Изучение взаимодействия сульфаниламида с окисленным крахмалом 197

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

ДОНЕЦКИЕ ЧТЕНИЯ – 2026: ОБРАЗОВАНИЕ, НАУКА, ИННОВАЦИИ, КУЛЬТУРА И ВЫЗОВЫ СОВРЕМЕННОСТИ

Материалы
XI Международной научной конференции,
10–12 ноября 2026 г.,
г. Донецк

ТОМ 3
Биологические, химические, медицинские науки и экология

Часть 2

под общей редакцией проф. *С.В. Беспаловой*

Дизайн обложки	*В. Дёмина*
Технический редактор	*М.В. Фоменко*
Компьютерная верстка	*Н.Д. Щепина*

Адрес оргкомитета:
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет»,
ул. Университетская, 24, г. Донецк, 283001, ДНР, РФ.
E-mail: *science.prorector@donnu.ru*

Подписано в печать 28.10.2026 г.
Формат 60×84/16. Бумага офисная.
Печать – цифровая. Усл.-печ. л. 11,8.
Тираж 50 экз. Заказ № 26окт121/3б.
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет»
283001, г. Донецк, ул. Университетская, 24.
Издательство ФГБОУ ВО «ДонГУ»
283001, г. Донецк, ул. Университетская, 22
E-mail: donnu.izdatelstvo@mail.ru