



## Том 4

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ  
В ПЯТИ ТОМАХ**

26–30 сентября  
ЕКАТЕРИНБУРГ • 2016



УДК 54+66  
ББК 24+35

**XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 5 т.**

Т. 4 : тез. докл. – Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016 г.. – 512 с.

**ISBN - 978-5-7691-2453-2**

Т. 4 : тез. докл. – Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016 г.. – 512 с.

Т. 4. Химия ископаемого и возобновляемого углеводородного сырья. Аналитическая химия: новые методы и приборы для химических исследований и анализа.

Медицинская химия: фундаментальные и прикладные аспекты.

Химическое образование.

**ISBN - 978-5-7691-2453-2**

Том 3 содержит тезисы пленарных докладов съезда, ключевые, приглашенные, устные и стендовые доклады, сообщения заочных участников секций «Физико-химические основы металлургических процессов», «Актуальные вопросы химического производства, оценка технических рисков», «Химические аспекты альтернативной энергетики», а также авторский указатель.

УДК 54+66  
ББК 24+35

**XX Менделеевский съезд проводится под эгидой Международного союза  
по теоретической и прикладной химии (IUPAC)**

**ОРГАНИЗАТОРЫ СЪЕЗДА**

**Российская академия наук**

**Уральское отделение Российской академии наук**

**Министерство образования и науки РФ**

**Правительство Свердловской области**

**Уральский федеральный университет**

**имени первого Президента России Б.Н. Ельцина**

**Федеральное агентство научных организаций  
Институт физической химии и электрохимии  
им. Фрумкина РАН**

**Институт органического синтеза  
им. И.Я. Постовского УрО РАН**

**Российский фонд фундаментальных исследований**

**Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева**

**Национальный комитет российских химиков**

**Российский союз химиков**

**Генеральный партнер –  
Благотворительный фонд «Искусство, наука и спорт»**





## СОДЕРЖАНИЕ

|                         |   |
|-------------------------|---|
| Пленарные доклады ..... | 7 |
|-------------------------|---|

### Тезисы докладов секции 6

#### Химия ископаемого и возобновляемого

|                              |    |
|------------------------------|----|
| углеводородного сырья: ..... | 29 |
|------------------------------|----|

- Ключевые доклады ..... 31
- Приглашенные доклады ..... 37
- Устные доклады ..... 45
- Стендовые доклады ..... 89
- Заочные доклады ..... 155

### Тезисы докладов секции 7

#### Аналитическая химия: новые методы и приборы для химических

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| исследований и анализа: ..... | 169 |
|-------------------------------|-----|

- Ключевые доклады ..... 171
- Приглашенные доклады ..... 177
- Устные доклады ..... 189
- Стендовые доклады ..... 229
- Заочные доклады ..... 349

### Тезисы докладов секции 8

|                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------|-----|
| Медицинская химия: фундаментальные и прикладные аспекты:..... | 393 |
|---------------------------------------------------------------|-----|

- Ключевые доклады ..... 395
- Приглашенные доклады ..... 401
- Устные доклады ..... 411
- Стендовые доклады ..... 441
- Заочные доклады ..... 581

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| Алфавитный указатель ..... | 633 |
|----------------------------|-----|

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| Партнеры и спонсоры..... | 655 |
|--------------------------|-----|



# **ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ**

## GRAND CHALLENGES IN MASS SPECTROMETRY

**Cooks R.G.**

*Department of Chemistry, Purdue University, West Lafayette, IN, USA*

Three major challenges for molecular mass spectrometry are presented and it is argued that each of these is achievable on a five-year time scale. These objectives are:

1. Future mass spectrometers will see routine use in surgical diagnosis and clinical point-of-care applications. There is already considerable progress towards ambient ionization for tissue diagnostics using complex lipid profiles, especially in brain cancer [1]. Applications in clinical POC are emerging rapidly [2]. Both types of applications call for small, portable instruments [3].

2. Future mass spectrometers will operate at atmospheric pressure. Ambient ionization [4], ambient ion focusing [5], and ambient ion detection [6] are already established. The ability to make mass/charge measurements without vacuum is still to be realized.

3. Future mass spectrometers will find routine use in organic and nanomaterial synthesis. Preparative mass spectrometry is already used to modify surfaces through the method of ion soft landing [7]. More recently electrolytic spray from an inert solvent has been shown to be a method of creating nanomaterials [8] while the remarkable acceleration of chemical reactions in microdroplets [9] has been used to synthesize organic compounds on the mg scale.

### ***References***

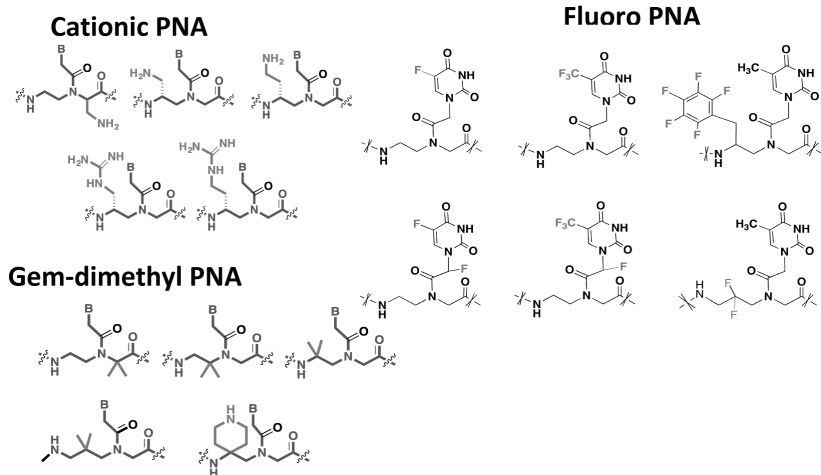
1. Jarmusch A.K., Pirro V., Baird Z., et al. PNAS, 113, 1486-1491 (2016)
2. Ferreira C.R., Yannel K.E., Jarmusch A.K., et al. Clin. Chem. 62 99-110 (2016)
3. Snyder D.T., Pulliam C.J., Ouyang Z., et al. Anal. Chem. 88 2-29 (2016)
4. Monge M.E., Harris G.A., Dwivedi P., Fernandez F.M. Chem. Rev. 113, 2269 – 2308 (2013)
5. Baird Z., Wei P., Cooks R.G., Analyst, 140 696-700 (2015)
6. Hadjar O., Wang P., Futrell J.H., Dessiaterik Y., Zhu Z., Cowin J.P., Iedema M.J., Laskin J. Anal. Chem., 79, 6566–6574 (2007)
7. Cyriac J., Pradeep T., Kang H., Chem. Rev. 112, 5356 – 5411 (2012)
8. Li A., Baird Z., Bag S., et al. Angew. Chem.Int. Ed. 53 12528-12531 (2014)
9. Li Y., Yan X., Cooks R.G. Angew.Chem. Int. Ed. 55 3433-3437 (2016)

## NEW GENERATION PNA ANALOGUES FOR EFFECTIVE CELL PERMEATION

Ganesh K.N., Elipilli S., Kulkarni P.

Indian Institute of Science Education and Research, Dr. HomiBhabha Road,  
Pune 411008, India, e-mail: kn.ganesh@iiserpune.ac.in

Peptide nucleic acids (PNA) are a class of DNA mimics, wherein the non-ionic ethylenediamine-glycine backbone replaces the anionic sugar-phosphate backbone. They bind complementary DNA or RNA with high affinity and selectivity and hence promised great potential as antisense therapeutic agents. However their poor aqueous solubility, cell penetration abilities and equal affinity for iso-sequential DNA / RNA (which decreases their target specificity by half) have restricted their applications. In order to overcome these drawbacks, we have designed, synthesized and evaluated several cationic, fluorinated and gem dimethyl substituted PNAs as new generation PNA analogues that have a good compromise of hydrophobic/hydrophilic balance for effective cell permeation. This lecture presents a comparative study of complementation with iso-sequential DNA / RNA and cell permeation abilities enhanced by their inherent abilities to form nanoparticles.



## References

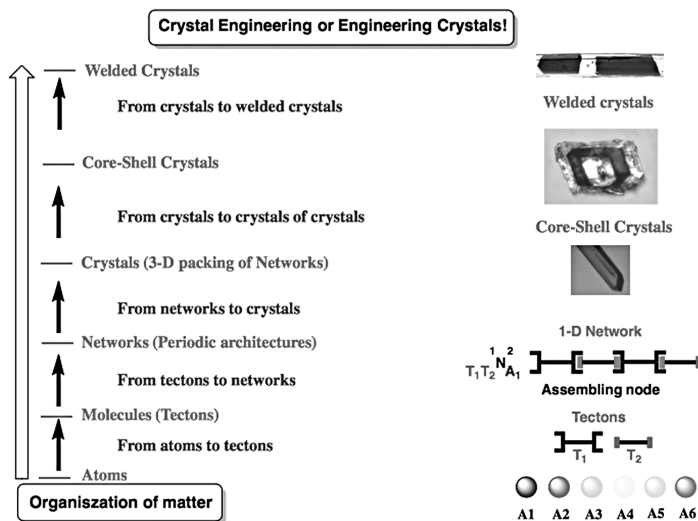
1. Jain, D.R. Jain; Ganesh, K.N. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 6708–6714.
2. Jain, D.R.; Libi, A.V.; Lahiri, M.; Ganesh, K.N. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 9567–9577.
3. Ellipilli, S.; Ganesh, K.N. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 9185–9191.
4. Ellipilli, S.; Murthy, R.S.; Ganesh, K.N. *ChemCommun*, **2016**, *52*, 521–524.

## MOLECULARTECTONICS: FROM MOLECULES TO CRYSTAL WELDING

Hosseini M.W.

*Laboratoire de Tectonique Moléculaire, UMR UDS-CNRS 7140, University of Strasbourg,  
Institut Le Bel, 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France,  
e-mail hosseini@unistra.fr*

The design and construction of periodic architectures in the crystalline phase are attracting considerable interest over the last two decades. For both design and analysis of molecular crystals, we have developed a strategy called molecular tectonics which is based on the formation of molecular networks through the design of complementary tectons or molecular construction units. The generation of molecular networks and subsequently of crystals is achieved by self-assembly processes based on repetitive molecular recognition events. This approach, combining supramolecular synthesis and self-assembly processes in the solid state, is operational and versatile and allows the design and construct a variety of complex purely organic or hybrid architectures. The approach will be presented and illustrated by a variety of tectons and networks.

**References**

1. Hosseini M.W. Acc. Chem. Res., 2005, 38, 313; Hosseini M.W. Chem. Commun., FocusArticle, 582 (2005); Hosseini M.W. CrytsEngComm., 2004, 6, 318.
2. Marinescu G., Ferlay S., Kyritsakas N., Hosseini M.W. Chem. Commun., 2013, 49, 11209; Adolf C., Ferlay S., Hosseini M.W. J. Amer. Chem. Soc., 2015, 137, 15390.
3. ElGarah M., Marets N., Bonacchi S., Mauro M., Ciesielski A., Bulach V., Hosseini M.W., Samori P. J. Amer. Chem. Soc. 2015, 137, 8450.

## NOVEL ARYNE-INDUCED REACTIONS AND APPLICATIONS TO FUNCTIONAL COMPOUND SYNTHESSES

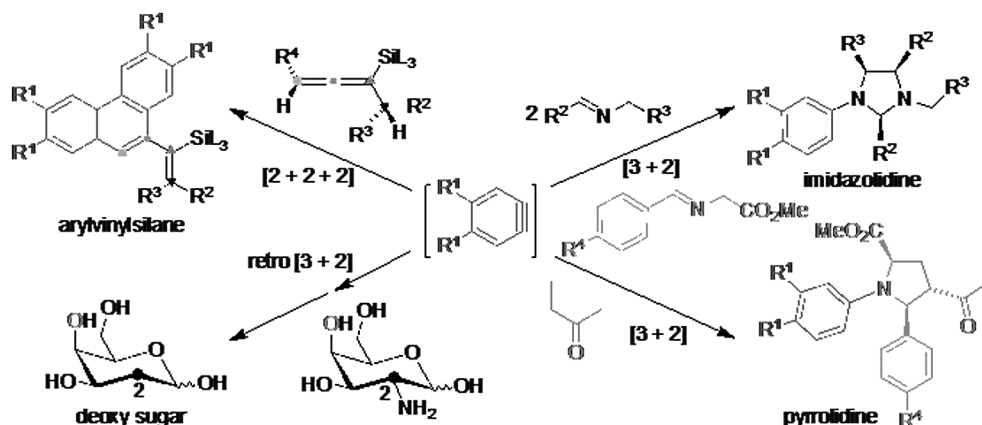
Hwu J.R., Swain S.P., Chang-Hsu Y., Shih Y.-C., Chandrasekhar D.B., Tsay S.-C.

Department of Chemistry, National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan

E-mail: jrhwu@mx.nthu.edu.tw

An efficient method is developed for direct synthesis of various arenes bearing a vinylsilane moiety from two equivalents of benzyne and one equivalent of allenylsilanes. It proceeds through a novel [2 + 2 + 2] pathway, which is induced by benzyne. The success is attributed to the stabilizing capability of a silicon<sup>1,2</sup> on a  $\beta$  vinyl carbocation by the

$\sigma_{\text{Si-C}} \rightarrow \rho_{\text{z empty}}$  hyperconjugation and, subsequently, on a  $\beta$  carboradical by the  $\sigma \rightarrow \pi$  hyperconjugation. This reaction leads to the desired arenes in good-to-excellent yields with high regioselectivity under mild conditions.<sup>3</sup>



Our success in the development of a new “single-flask” method<sup>4</sup> for the syntheses of imidazolidines and pyrrolidines with high stereoselectivity is also reported in this talk. It involves a tandem 1,2-addition of a Schiff base to an aryne, formation of an azomethine ylide, and a (3 + 2) cycloaddition to an alkene. The aryne method has been extended successfully as the key steps in new syntheses of deoxy-<sup>5</sup> and iminosugars in an optically active form.

### References

1. Hwu J.R., Shiao S.-S., Tsay S.-C. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 5899.
2. Hwu J.R., Tsay S.-C., Lin L.C., Chueh L.L. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 5104.
3. Hwu J.R., Swain S.P. Chem. Eur. J. 2013, 19, 6556.
4. Swain S.P., Shih Y.-C., Jacob J., Tsay S.-C., Lin C.-C., Hwang K.C., Horng J.-C., Hwu J.R. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2015, 54, 9926.
5. Chang-Hsu Y., Hwu J.R. Chem. Eur. J. 2012, 18, 7686.

## A NEW VIEW ON MULTIVALENCY EFFECTS IN CARBOHYDRATE RECOGNITION

Lindhorst T.K.

*Otto Diels Institute of Organic Chemistry, Christiana Albertina University of Kiel, Otto-Hahn-Platz 3-4, D-24118 Kiel, Germany, e-mail: tkind@oc.uni-kiel.de*

Multivalency effects are essential in carbohydrate recognition processes and crucial in cell biology. Accordingly, multivalent glycoconjugates have evolved as useful tools for the investigation of glycobiology. We have expanded the collection of multivalent glycomimetics by photoswitchable glycoarrays,<sup>1</sup> photoswitchable cell surfaces,<sup>2</sup> and stereo-differentiated cluster glycosides and will show their effects in adhesion of bacterial cells (cf. Fig. 1).

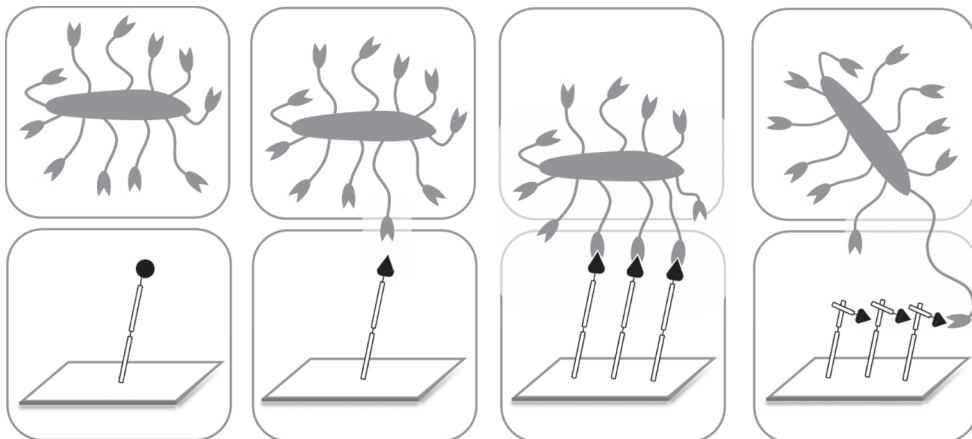


**Figure 1.** Carbohydrate-specific adhesion of bacterial cells to glycoarrays depends on the nature of the sugar and also on orientational effects.

### References

1. Weber T., Chandrasekaran V., Stamer I., Thygesen M. B., Terfort A., Lindhorst T.K. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 14583-14586.
2. Möckl L., Müller A., Bräuchle C., Lindhorst T.K. *Chem. Commun.* 2016, 52, 1254-1257.



## ORGANIC-BASED MAGNETS: NEW CHEMISTRY, PHYSICS, AND MATERIALS FOR THIS MILLENNIUM

Miller J.S.

*Department of Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, UT 84112-0850 USA, e-mail:  
jsmiller@chem.utah.edu*

Molecule-based materials exhibiting the technologically important property of bulk magnetism have been prepared and studied in collaboration with many research groups worldwide frequently exhibit supramolecular extended 3-D structures. These magnets are prepared via conventional organic synthetic chemistry methodologies, but unlike classical inorganic-based magnets do not require high-temperature metallurgical processing. Furthermore, these magnets are frequently soluble in conventional solvents (*e. g.*, toluene, dichloromethane, acetonitrile, THF) and have saturation magnetizations more than twice that of iron metal on a mole basis, as well as in some cases coercive fields exceeding that of all commercial magnets (*e.g.*, Co<sub>5</sub>Sm). Also several magnets with critical temperatures ( $T_c$ ) exceeding room temperature have been prepared. In addition to an overview of magnetic behavior, numerous examples of structurally characterized magnets made from molecules will be presented. Our groups has discovered ten families of molecule-based magnets, mostly organic-based, and have significantly contributed to the family based upon the Prussian blue structure. Four examples magnetically order above room temperature and as high at 127 °C. These will include  $[M^{III}(C_5Me_5)_2][A]$ ,  $[Mn^{III}(\text{porphyrin})][A]$  ( $A$  = cyanocarbon etc. electron acceptors) as well as  $M[TCNE]_x$ , which for  $M = V$  is a room temperature magnet that can be fabricated as a thin film magnet via Chemical Vapor Deposition (CVD) techniques. A newer class of magnets of  $[Ru_2(O_2CR)_{4.3}][M(CN)_6]$  ( $M = Cr, Fe$ ;  $R = Me, t\text{-}Bu$ ) composition will also be discussed. For  $R = Me$  an interpenetrating, cubic (3-D) lattice forms and the magnet exhibits anomalous hysteresis, saturation magnetization, out-of-phase,  $\chi''(T)$ , AC susceptibility, and zero field cooled-field cooled temperature-dependent magnetization data. This is in contrast to  $R = t\text{-}Bu$ , which forms a layered (2-D) lattice. Additionally, new magnets possessing the nominal Prussian blue composition,  $M'[M(CN)_6]_x$  and  $(\text{Cation})_yM'[M(CN)_6]$ , but not their structure, will be described. New physics observed from examples of organic-based magnet will be discussed.

## NEW ASPECTS OF STEREOCONTROLLED PROPYLENE POLYMERIZATION AND OLIGOMERIZATION

**Nozaki K.**

*Department of Chemistry and Biotechnology, The University of Tokyo,  
Hongo 7-3-1 Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan,  
e-mail:nozaki@chembio.t.u-tokyo.ac.jp*

Control over regio- and stereoregularity has been crucial in any type of propylene polymerization catalysts. In addition to the homopolymerization, the late transition metal catalyzed copolymerization of olefins with polar monomers has recently emerged as a powerful method for the synthesis of functional polyolefins. Despite the substantial progress in this area, most catalytic systems are still restricted to the copolymerization of ethylene and polar monomers, and examples of the copolymerization of propylene and polar monomers remain scarce.<sup>1</sup> Here we report moderately isospecific homopolymerization of propylene and the copolymerization of propylene and polar monomers has been achieved with palladium complexes bearing a phosphine-sulfonate ligand.<sup>2</sup>

Propylene polymerization was also successfully applied to natural product synthesis. Here we show the construction of the deoxypropionate structure from propylene in a single step to achieve a three-step synthesis of (2R,4R,6R,8R)-2,4,6,8-tetramethyldecanoic acid, a major acid component of a preen-gland wax of the graylag goose. Furthermore, multiple oligomers with different number of deoxypropionate units were isolated from one batch, showing application to the construction of library.<sup>3</sup>

### ***References***

1. Nakano R., Nozaki K. J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 10934-10937.
2. Ota Y., Ito S., Kobayashi M., Kitade S., Sakata K., Tayano T., Nozaki K. Angew. Chem., Int. Ed. 2016, in press.
3. Ota Y., Murayama T., Nozaki K. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2016, 113, 2857-2861.

## QUASI-PERIODIC CRYSTALS – A PARADIGM SHIFT IN CRYSTALLOGRAPHY

**Shechtman D.**

*Technion, Haifa, Israel and ISU, Ames, Iowa, USA*

Crystallography has been one of the mature sciences. Over the years, the modern science of crystallography that started by experimenting with x-ray diffraction from crystals in 1912, has developed a major paradigm – that all crystals are ordered and periodic. Indeed, this was the basis for the definition of “crystal” in textbooks of crystallography and x-ray diffraction. Based upon a vast number of experimental data, constantly improving research tools, and deepening theoretical understanding of the structure of crystalline materials no revolution was anticipated in our understanding the atomic order of solids.

However, such revolution did happen with the discovery of the Icosahedral phase, the first quasi-periodic crystal (QC) in 1982, and its announcement in 1984 [1, 2]. QCs are ordered materials, but their atomic order is quasiperiodic rather than periodic, enabling formation of crystal symmetries, such as icosahedral symmetry, which cannot exist in periodic materials. The discovery created deep cracks in this paradigm, but the acceptance by the crystallographers' community of the new class of ordered crystals did not happen in one day. In fact it took almost a decade for QC order to be accepted by most crystallographers. The official stamp of approval came in a form of a new definition of “Crystal” by the International Union of Crystallographers. The paradigm that all crystals are periodic has thus been changed. It is clear now that although most crystals are ordered and periodic, a good number of them are ordered and quasi-periodic.

While believers and nonbelievers were debating, a large volume of experimental and theoretical studies was published, a result of a relentless effort of many groups around the world. Quasi-periodic materials have developed into an exciting interdisciplinary science.

This talk will outline the discovery of QCs and describe the important role of electron microscopy as an enabling discovery tool.

### ***References***

1. Shechtman D., Blech I., *Met. Trans.* 16A (June 1985) 1005-1012.
  2. Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W., *Phys. Rev. Letters*, Vol 53, No. 20 (1984) 1951-1953.
- MO-PL03

## THE ROLE OF NANOSTRUCTURED MATERIALS IN ENHANCING THE PHOTOPHYSICAL BEHAVIOUR OF PHTHALOCYANINES

**Tebello Nyokong**

*Department of Chemistry, Rhodes University, Grahamstown, 6140, South Africa, e-mail:  
t.nyokong@ru.ac.za*

Nanomaterials have attracted a great deal of interest since they display properties that are not present in the macroscopic materials. The surface of NPs may be modified with different functional groups including photosensitizers for different applications. The combination of phthalocyanines with nanomaterials such as carbon nanotubes, quantum dots, fullerenes, upconversion and metal nanoparticles has been shown to improve their photosensitizing behavior. Phthalocyanines (Pcs) are now well known as photosensitizers for photodynamic therapy (PDT) and photodynamic antimicrobial chemotherapy (PACT). Photophysical properties of interest for Pcs in the presence of nanomaterials include triplet state yields and lifetimes, singlet oxygen quantum yields and nonlinear optical behavior. The various methods for the conjugation of nanomaterials with MPcs, Fig. 1, such as adsorption, covalent bonding by click chemistry or amide bond formation, will be discussed.

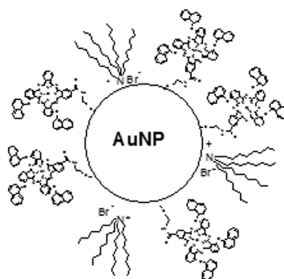


**Figure 1.** Attachment of phthalocyanines to gold nanoparticle (AuNP)

The conjugates formed are characterized by several methods including laser flash photolysis, time correlated single photon counting, steady state fluorescence, Raman, X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron and UV/Vis spectroscopies. Microscopy techniques such as atomic force microscopy and scanning electron microscopy are also used in characterizing the conjugates.

## CHEMINFORMATICS HAS IT HANDS IN ALL HUMAN AFFAIRS

**Tropsha A.**

*CB # 7568 Beard Hall, UNC Eshelman School of Pharmacy, UNC Chapel Hill, NC 27599, USA,  
email: alex\_tropsha@unc.edu*

The term “cheminformatics” was coined in 1998 by one of the eminent industrial computational chemists as a field that uses “computer and informational techniques applied to a range of problems in the field of chemistry”. However, the roots of cheminformatics could be traced all the way back to Dmitri Ivanovich Mendeleev who analyzed large amounts of chemical data and established and visualized patterns that were nonobvious. In the last two decades, cheminformatics has become one of the most commonly employed approaches to modeling physical and biological properties of chemicals along with two other fundamental computational approaches such as quantum mechanics and molecular mechanics. In this presentation, we will discuss: (i) the development and evolution of cheminformatics as applied to drug discovery; (ii) the current trends, unsolved problems, and pressing challenges; and (iii) several novel and emerging applications of cheminformatics. We will provide guidelines and best practices for development, validation, and application of cheminformatics models.<sup>1</sup> We will emphasize the importance of communications between computational and experimental chemists towards collaborative development and use of models. We will also address the issue of data accuracy and reproducibility that are particularly important for computational scientists such as bio- and cheminformaticians whose success inherently depends on the quality of experimental data used as inputs for their models. We will describe the enhanced chemical and biological data curation workflow<sup>2</sup> that can be utilized to improve the quality of data analysis and interpretation as well as boost the prediction performances of computational models. We will discuss emerging applications of cheminformatics methods and tools in the areas as diverse as materials<sup>3</sup> and nanomaterials<sup>4</sup> science, drug delivery<sup>5</sup>, chemical toxicology<sup>6</sup>, pharmacoepidemiology<sup>7</sup> and education emphasizing the importance of (big) data integration and the experiment-guiding power of cheminformatics models.

### **References**

1. Cherkasov et al., J Med Chem. 2014, 57:4977.
2. Fourches D, Muratov E, Tropsha A. Nat Chem Biol. 2015, 11:535.
3. Isayev et al., Chem. Mater., 2015, 27:735.
4. Fourches et al., Nanotoxicology, 2016,10(3):374-83
5. Cern et al., J Control Release. 2014, 173:125-31
6. Low et al., Curr. Top. Med. Chem., 2014, 14(11):1356
7. Low et al., J Am Med Inform Assoc. 2015 doi: 10.1093/jamia/ocv127.

## INVESTIGATING THE CHEMISTRY OF THE OCEANS USING FLOW INJECTION ANALYSIS

**Worsfold P.J.**

*Biogeochemistry Research Centre, Plymouth University, Drake Circus, Plymouth PL48AA,  
Devon, UK, e-mail: pworsfold@plymouth.ac.uk*

Trace metal micronutrients, e.g. iron and cobalt, are involved in regulating primary production in the marine environment and therefore play a key role in controlling global climate via their impact on the global carbon cycle. The availability of trace metal micronutrients regulates the growth, biomass and species composition of phytoplankton over large areas of the surface ocean and CO<sub>2</sub> drawdown has been observed in iron fertilisation studies. The marine biogeochemistry of these micronutrients therefore has great scientific, ecological and political significance.

Reliable determinations of dissolved trace metal micronutrients at sub-nM concentrations in marine waters are therefore needed to enhance our understanding of their impact on ocean productivity and processes such as ocean acidification. However, they are analytically challenging to measure due to their very low concentrations, the presence of labile and complexed forms of the elements and the potential for contamination. Hence methods need to be sufficiently validated to allow intercomparison between data sets from different spatial and temporal regimes.

This presentation overviews flow injection (FI) methods for the determination of iron, cobalt, zinc and aluminium in marine waters using inductively coupled plasma-mass spectrometry, chemiluminescence and fluorescence detection. The FI manifolds used incorporate an immobilised chelating ligand for on-line preconcentration and matrix removal. Results from the application of these methods to seawater samples, together with supporting hydrographic data, are used to elucidate important marine biogeochemical processes. The relative contributions of all sources of uncertainty associated with the measurement process are also discussed in the context of fit for purpose methodologies.

---

## CHEMISTRY AT PEKING UNIVERSITY

**Zhou Qi-F.**

*College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, China, e-mail: qfzhou@pku.edu.cn*

Chemistry research at Peking University was initiated with help of Russian Chemists in early nineteen fifties. Its development has been much promoted since the beginning of this century when China decided to invest more for education and research. In this talk some most recent achievements of chemistry research in the College of Chemistry and Molecular Engineering, including that of core chemistry, materials chemistry, chemistry in life sciences, as well as its application in the fields of energy, environment, and health, will be briefly introduced, together with a briefing of a profile of the university.

## **РАЗВИТИЕ ГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА И ИННОВАЦИОННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ**

**Аксютин О.Е.**

*ПАО «Газпром», ГСП-7, 117997, Москва, Наметкина, 16, e-mail: gazprom@gazprom.ru*

В настоящее время ПАО «Газпром» - крупнейшая энергетическая компания мира с диверсифицированным бизнесом. Кроме основных направлений деятельности развивается электрогенерация и нефтегазохимия. ПАО «Газпром» сейчас не только крупный потребитель химической продукции, но и её производитель. В Группу Газпром входит один из крупнейших в России нефтехимических комплексов – ООО «Газпром нефтехим Салават». На заключительной стадии строительства находится Уренгойский газоперерабатывающий комплекс. Завершается проектирование крупнейшего на Востоке страны Амурского газоперерабатывающего комплекса.

Для повышения эффективности добычи газа и нефти, их транспорта, хранения, переработки требуются новые материалы, реагенты и инновационные технологии. Для расширения рынка использования природного газа необходимы рентабельные технологии получения новых продуктов химической промышленности. Несомненно, что ПАО «Газпром» не может обеспечить разработку таких технологий только своими институтами, поэтому разработана и реализуется отдельная программа работ с ведущими вузами страны и в ближайшее время будет утверждена программа работ с Российской академией наук.

Основные приоритеты компании изложены в новой Программе инновационного развития ПАО «Газпром», но это, конечно, не ограничивает круг возможных разработок и их использования в производственной деятельности.

Наша цель – максимальное использование потенциала российской химической науки и промышленности в целях повышения эффективности работы нашей компании и российской экономики в целом.



## МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНИТЫ: ИСТОРИЯ И СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ

Алдошин С.М.

*Институт проблем химической физики РАН,  
142432, Черноголовка, проспект Семенова, 1, e-mail: sma@icp.ac.ru*

В докладе представлен краткий обзор истории мономолекулярного магнетизма, а также некоторых современных направлений в этой области.

Наряду с основным условием, при выполнении которого возможно появление у комплекса МММ свойств, - наличием отрицательной одноосной магнитной анизотропии, обсуждаются главные механизмы релаксации в системе, такие как спин-фононный механизм, низкотемпературное квантовое туннелирование намагниченности, а также смешанный механизм, включающий туннелирование в возбужденных состояниях кластера, стимулированное спин-фононными переходами. Обсуждаются такие экспериментальные проявления мономолекулярного магнетизма как магнитный гистерезис и частотные зависимости компонент динамической магнитной восприимчивости, а также дается краткий обзор возможных применений МММ для создания магнитных носителей информации беспрецедентно высокой плотности, молекулярных спиновых транзисторов и кубитов для квантовых компьютеров.

К сожалению, традиционная стратегия увеличения барьера, состоящая в увеличении числа ферромагнитно связанных ионов и, следовательно, полного спина кластера, оказалась малоэффективной (температуры блокировки в существующих МММ все еще слишком низкие, что препятствует их практическому применению). Поэтому наиболее перспективной стратегией представляется не создание больших спиновых кластеров, а синтез относительно небольших систем, содержащих сильно анизотропные парамагнитные ионы с непогашенными орбитальными моментами. Использование этой стратегии привело к созданию нескольких новых многочисленных классов МММ: 1) МММ на основе мооядерных и полиядерных комплексов  $4f$  – ионов, 2) смешанные  $4f$ – $nd$  – системы, демонстрирующие МММ – свойства, 3) МММ на основе кластеров, содержащих орбитально-вырожденные  $nd$  – ионы, и 4) МММ на основе мооядерных комплексов сильно анизотропных  $nd$  – ионов. При обсуждении этих систем мы уделяем особое внимание анализу основных факторов, влияющих на их магнитную анизотропию. Обсуждаются также перспективы дальнейшего увеличения барьеров и температур блокировки в МММ.

## ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОВРЕМЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Алфимов М.В.,<sup>а</sup> Разумов В.Ф.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Центр фотохимии РАН, 119421, Москва, Новаторов, 7а, e-mail: [alfimov@photonics.ru](mailto:alfimov@photonics.ru)

<sup>б</sup>Институт проблем химической физики РАН,

142432, Черноголовка, проспект Семенова, 1, e-mail: [razumov@icp.ac.ru](mailto:razumov@icp.ac.ru)

Энергетика играет определяющую роль в прогрессе цивилизации. На протяжении всей истории развития основным источником первичной энергии всегда была и остается химическая энергия. В 2015 году общее мировое потребление первичных энергоресурсов составило  $5,85 \cdot 10^{21}$  Дж, из них 90,8% приходится на химическую энергию, извлеченную из нефти (30,3%), газа (21,6%), угля (29%) и биотоплив (10%). Ожидается, что к 2040 г. потребление первичной энергии возрастет на 35%, произойдет выравнивание долей всех видов топлива (нефть – 26%, газ – 24%, уголь – 26, другие ископаемые – 24%), при этом химическая энергия составит 86%<sup>1</sup>. Учитывая, что запасы ископаемых источников ограничены, а стоимость их добычи возрастает, все большее значение уделяется возобновляемым источникам энергии (ВИЭ). Несмотря на громадные потенциальные мощности ВИЭ доля их использования незначительна, так как плотность энергии ВИЭ недостаточно высока, а получение более концентрированных потоков энергии требует больших затрат. В связи с этим наряду с освоением ВИЭ, главной задачей современной энергетики является поиск новых более эффективных технологий преобразования, аккумулирования и транспорта энергии. Энергия, извлекаемая из первичных источников, преобразуется и используется в виде механической, электрической, световой, химической или тепловой энергии, причем на пути до конечного потребления проходит сложную траекторию, включающую несколько стадий преобразования одного вида энергии в другой, и на каждой из них происходит определенная диссипация энергии в окружающую среду. В настоящее время даже в самых развитых странах эффективность использования первичной энергии не превышает 40%. Это связано с высокими требованиями к качеству потребляемой энергии.

В докладе представлен анализ ряда принципиальных физических ограничений эффективности перспективных технологий преобразования, аккумулирования и транспорта различных видов энергии, обсуждаются возможности новых технологий прямого преобразования первичной энергии в наиболее удобные для потребления виды энергии, при этом особое внимание уделяется химическим аспектам энергетики.

### Литература

1. Прогноз развития энергетики мира и России до 2040 года. ИНЭИ РАН, АЦ при Правительстве РФ. [http://www.eriras.ru/files/forecast\\_2040.pdf](http://www.eriras.ru/files/forecast_2040.pdf).

## КАТАЛИЗ В ТОНКОМ ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

**Белецкая И.П.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва,  
Ленинские Горы, 1/3, e-mail: beletska@org.chem.msu.ru*

В докладе на примере реакций образования связей С-С, С-Гетероатом (N, P, S, Se) будут рассмотрены современные аспекты различных видов катализа:

1. Нанокатализ с применением Pd и Cu в реакциях кросс-сочетания и карбонилирования;
2. Реакции каталитического присоединения S-H и P-H связей по тройным связям;
3. Асимметрический катализ с использованием хиральных кислот Льюиса и органокатализ;
4. Примеры активации связей С-Н и С-Р;
5. Синтез N-макроциклов, а также димерных и тримерных порфиринов с использованием Pd- и Cu-катализируемых реакций образования связей С-N.

## СВЕРХТЯЖЕЛЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

**Дмитриев С.Н., Оганесян Ю.Ц.**

*Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных реакций  
им. Г.Н. Флерова, 141980, Дубна, Жоллио-Кюри, 6, e-mail: dmitriev@jinr.ru*

Осуществлен синтез сверхтяжелых элементов (СТЭ) с атомными номерами 113-118 и тем самым завершен 7-ой период Периодической таблицы Д.И. Менделеева. Получены уникальные данные по ядерно-физическим свойствам изотопов новых элементов. Выполнены пионерские эксперименты по изучению химических свойств элементов 112(Cn), 113 и 114(Fl)<sup>1</sup>. Открытие новой области (острова) стабильности СТЭ поставил целый ряд новых вопросов, связанных с фундаментальными свойствами ядерной материи: могут ли существовать еще более тяжелые ядра; является ли «Остров стабильности СТЭ» последним на карте нуклидов; где границы Периодической таблицы Д.И. Менделеева, насколько химические свойства СТЭ подобны их легким гомологам.

Дальнейшее развитие данных исследований возможно только при создании новой экспериментальной базы, обеспечивающей существенное повышение эффективности проводимых экспериментов. На решение этой сложнейшей задачи нацелен новый проект ЛЯР ОИЯИ – создание первой в мире Фабрики СТЭ<sup>2</sup>, включающей: создание нового, мощного ускорителя стабильных и долгоживущих радиоактивных изотопов в области масс ионов  $A = 10-100$  с интенсивностью до 10 рмА и энергией до 8 МэВ/нуклон; наработку новых мишенных материалов, создание новых сепараторов и разработку новых детектирующих модулей для исследования ядерных, атомных и химических свойств новых элементов.

### ***Литература***

1. Оганесян Ю.Ц., Дмитриев С.Н., Успехи химии, 2009, 78, 1077.
2. Oganessian Yu.Ts., Dmitriev S.N., Itkis M.G., Proceedings of International Symposium on Exotic Nuclei, World Scientific, Singapore, 2015, P. 483-490.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ,  
проекты 13-03-12205-офи-м, 13-02-12052-офи-м.

## **РОЛЬ ХИМИИ В СОЗДАНИИ МАТЕРИАЛОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ СЛОЖНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

**Каблов Е.Н.**

*Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов,  
105005, Москва, Радио, 17, e-mail: chursoval@mail.ru, admin@viam.ru*

В основу создания материалов нового поколения для сложных технических систем положены четыре базовых принципа:

- фундаментальные и фундаментально-ориентированные исследования для создания опережающего научно-технического задела;
- «зеленые» технологии при создании материалов и комплексных систем защиты;
- реализация полного жизненного цикла материала с использованием информационных технологий (создание–эксплуатация в конструкции–диагностика, ремонт, продление ресурса–утилизация);
- неразрывность материала, технологии, конструкции и оборудования.

Одними из важнейших направлений развития материаловедения для сложных технических систем в настоящее время являются разработка и широкое применение полимерных композиционных материалов и изделий, созданных по аддитивным технологиям, как металлических, так и неметаллических. Это связано с повышением требований к эксплуатации современной техники и задачами развития высокотехнологичных отраслей.

Композиционные материалы являются одним из наиболее востребованных материальных ресурсов современного промышленного производства. В отличие от всех существующих, они разрабатываются с учетом принципиально иных служебных характеристик. В частности, приоритет в настоящее время отдается интеллектуальным материалам с уникальными функциональными свойствами.

Практика показала, что путем подбора состава и свойств компонентов композиционных материалов (матрицы и наполнителя, их соотношения, ориентации наполнителя) можно обеспечить получение практически любых изделий с заранее заданным сочетанием эксплуатационных и технологических свойств. В особо жестких условиях эксплуатации незаменимость композитов обеспечивается сочетанием таких важнейших характеристик, как высокая механическая прочность, теплостойкость, коррозионная стойкость, малая плотность. Различных вариантов и комбинаций исходных материалов и технологий их переработки в композиционные материалы и изделия существует бесконечное множество, ограниченное лишь уровнем развития науки и техники. Одним из главных преимуществ промышленного применения композитов является прежде всего обработка без отходов (литье, прессование, экструзия) с получением изделий любой формы, что существенно снижает производственные затраты.

Развитие производства полимерных композиционных материалов напрямую зависит от достижений химической отрасли. Разработка наполнителей (органических, неорганических и из возобновляемого природного сырья), соответствующих повышен-

ным требованиям, — задача весьма сложная, такая же, как и создание компонентов полимерных матриц (олигомеров, полимеров, каталитических систем), отвечающих не только техническим условиям, но и экологическим требованиям.

Создание в ВИАМ полимерных композиционных материалов нового поколения позволило разработать конструкцию мотогондолы, состоящей на 60% из композитов, благодаря чему повысится топливная эффективность воздушного судна, ресурс и межремонтные сроки эксплуатации.

Аддитивные технологии являются важным фактором совершенствования технологического процесса изготовления деталей для сложных технических систем. В настоящее время это одно из динамично развивающихся направлений, которое определяет условия перехода промышленности к технологиям будущего, способным принципиально изменить весь технологический уклад и производственный цикл. Целенаправленная работа ВИАМ в этой области уже принесла серьезные результаты: впервые в России по аддитивной технологии с применением отечественной металлопорошковой композиции изготовлен завихритель фронтального устройства камеры сгорания перспективного авиационного двигателя ПД-14, соответствующий всем требованиям конструкторской документации (данная работа выполнена в рамках совместного проекта с индустриальным партнером АО «Авиадвигатель»). Цикл изготовления таких завихрителей в среднем в 10 раз короче, чем с применением технологии литья по выплавляемым моделям. Изготовление 3D-деталей осуществляется с использованием технологии селективного лазерного сплавления (СЛС). По предварительно выстроенной CAD-модели производится послойное выращивание детали при выборочном сплавлении частиц порошка в соответствии с геометрией поперечных сечений детали. Толщина слоя при этом не превышает 60–80 мкм. Можно одновременно получить сразу несколько деталей, причем их количество и размер ограничены только габаритами рабочей камеры установки. Именно применение аддитивных технологий позволяет в полной мере реализовать основные принципы создания материалов нового поколения: материалы–технологии–конструкции, включая использование «зеленых» технологий при создании материалов и комплексных систем защиты, а также реализацию полного жизненного цикла с использованием IT-технологий.

## ХИМИЧЕСКИЕ И БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Мирошников А.И.**

*Институт биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН,  
117997, Москва, Миклухо-Маклая, 16/10, e-mail: aiv@ibch.ru*

Амбициозная программа следующего десятилетия, предполагающая осуществление полного синтеза гена человека, естественно, может быть реализована только кооперацией химических и биотехнологических подходов. Создание молекулы в 3,5 миллиардов пар нуклеотидов будет осуществлено, если только будут найдены эффективные как химические, так и биотехнологические методы синтеза нуклеиновых кислот. Благодаря исследованиям по определению генома человека, а также достижениям в области протеомики стало очевидно, что методы генной инженерии позволяют получать не только отдельные белковые молекулы, но и целые системы, как, например, рецепторы биологически активных молекул, ионные каналы различного типа и т.д. Доступность такого рода биологических мишеней позволяет не только определить их пространственное строение, но и открывает возможность конструирования химическим путем новых фармацевтических препаратов. Совместное использование как химических, так и биотехнологических подходов было продемонстрировано на примере создания индустрии полусинтетических пенициллинов и цефалоспоринов, когда  $\beta$ -лактамный фрагмент, полученный ферментативным гидролизом природных антибиотиков достраивали с помощью химического синтеза. Можно привести еще ряд примеров получения более активных аналогов природных гормонов, проводя их химическую модификацию или же вводя остатки неприродных аминокислот. Что касается технологии создания пептидно-белковых препаратов, то в этом случае также широко используются совместные как химические, так и биотехнологические методы. Если для получения пептидов длиной до 60 аминокислотных остатков то более удобен химический синтез, то для белковых молекулы большего размера предпочтительно использование методов генной инженерии.

Основная часть доклада будет посвящена созданию биотехнологических систем синтеза нуклеозидов и нуклеотидов, как природного происхождения, так и модифицированных по гетероциклическим основаниям и по углеводным остаткам. На основании данных рентгеноструктурного анализа структур ферментов трансгликозилирования показаны остатки аминокислот активного центра, замена которых с помощью точечных мутаций приводит к изменению специфичности связывания с субстратами различной химической структуры.

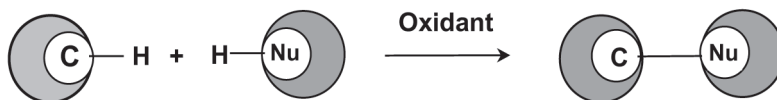
## НУКЛЕОФИЛЬНАЯ С-Н ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ АРЕНОВ: НОВАЯ ЛОГИКА ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

**Чупахин О.Н.,<sup>а,б</sup> Чарушин В.Н.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: chupakhin@ios.uran.ru

<sup>б</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19

Электрофильная С-Н функционализация аренов обычно ассоциируется с использованием агрессивных реагентов (азотная и серные кислоты, галогены и т.п.), жестких условий и большим количеством отходов, в то время как устойчивое развитие требует применения новых химических методологий, основанных на принципах зеленой химии. Катализируемые металлами реакции кросс-сочетания значительно улучшили ситуацию, обеспечив химиков эффективным инструментом для модификации С-Х и С-Н связей, однако переходные металлы (прежде всего, палладий) дороги, токсичны и недопустимы при создании лекарств, элементов органической электроники и других высокотехнологичных материалов. Прямые С-Н/С-Н сочетания аренов с нуклеофилами открывают новую главу в органической химии<sup>1</sup>. Всестороннее исследование реакций нуклеофильного замещения водорода в аренах ( $S_N^H$  реакции), включая их механизмы, интермедиаты, математическое и электрохимическое моделирование, кинетику реакций, перенос электрона и другие элементарные акты, показало, что формально замещаемый в этих реакциях гидрид-ион отщепляется в виде протона, причем этому процессу способствует окислитель или вспомогательная группа<sup>1,2</sup>.



Реакции  $S_N^H$  меняют логику органического синтеза. Они открывают новые возможности, позволяющие избежать предварительного введения в ароматическое кольцо атомов галогена и других функциональных групп, что соответствует принципам зеленой химии<sup>1,2</sup>.

### Литература

1. Charushin V.N., Chupakhin O.N. (Eds). Metal Free C-H Functionalization of Aromatics. Nucleophilic Displacement of Hydrogen. In: *Topics in Heterocyclic Chemistry*, 2014, **37**. Series Editors: B.U.W. Maes, J. Cossy, S. Poland. Basel: Springer, 2014 - 283 pp.
2. Chupakhin O.N., Charushin V.N. *Tetrahedron Letters*, 2016, **57**, 2665.





**СЕКЦИЯ 6**

# **ХИМИЯ ИСКОПАЕМОГО И ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ  
В ПЯТИ ТОМАХ**

26–30 сентября  
ЕКАТЕРИНБУРГ • 2016





# **КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ**

## НОВЫЕ ПОДХОДЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В ТОПЛИВНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

**Бухтияров В.И.**

*Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, проспект  
Лаврентьева, 5, e-mail: vib@catalysis.ru*

В последние годы для повышения коммерческой привлекательности процессов переработки биомассы в топливные углеводороды развиваются два подхода – переработка биосырья не только в топливо, но и в ценные химические продукты, а также совместная переработка возобновляемого и ископаемого сырья. В последнем случае появляется возможность использования хорошо отлаженных процессов нефтепереработки на существующих нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ). В данной лекции будут представлены наши недавние результаты по второму направлению.

Особое значение в области получения биотоплив придается процессам термохимического ожижения растительного сырья, позволяющим получать бионефть – продукт, недостатками которого являются высокая кислотность, полярность, термическая и химическая нестабильность. Одним из перспективных подходов является проведение процесса каталитического гидрооблагораживания пиролизной жидкости, в основе которого лежат реакции гидрирования, гидрокрекинга и гидродеоксигенации ее компонентов. В Институте катализа СО РАН проводится интенсивная работа по разработке катализаторов гидрооблагораживания бионефти. Наиболее перспективными системами были признаны никель-содержащие катализаторы с высоким содержанием активного компонента (до 50 мас. %), модифицированные соединениями молибдена и фосфора. Получаемый в результате гидропереработки бионефти на таких катализаторах продукт может быть включен в технологический цикл НПЗ совместно с ископаемыми нефтепродуктами.

В другом цикле работ изучено поведение традиционных сульфидных катализаторов, отличающихся природой активного компонента ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Ni-MoS}_2$ ,  $\text{Co-MoS}_2$ ), в процессе совместной гидроочистки растительного масла и дизельных фракций. Установлено, что состав активного компонента сульфидных катализаторов влияет на селективность превращения триглицеридов жирных кислот и алифатических эфиров в углеводороды. Наличие рапсового масла практически не влияет на активность  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов в реакциях HDS и HDN, но приводит к уменьшению активности  $\text{Co-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов, как оказалось, в результате блокирования активных центров молекулами СО. Предложена оптимальная каталитическая система для совместной переработки триглицеридов жирных кислот и нефтяного сырья.

## МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ГАЗОВОГО СЫРЬЯ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Дедов А.Г.

*Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 65/1, e-mail: dedov.a@gubkin.ru*

Природный газ (ПГ) - ценное, наиболее экологичное ископаемое сырье. По оценке Международного энергетического агентства, обнаруженных запасов газа хватит на 250 лет. Квалифицированная переработка газового сырья (природного и попутного нефтяного газа, биогаза) - комплексная проблема и требует участия разных специалистов: химиков, материаловедов, технологов, экономистов, экологов и др. Перерабатывая ПГ в ценные химические продукты, мы решаем целый ряд глобальных проблем: ресурсосбережение, снижение техногенной нагрузки на окружающую среду, расширение сырьевых баз нефтехимии и основного органического синтеза и др. РФ обладает большими газовыми ресурсами, и проблема их химической переработки для страны особенно актуальна по многим причинам: политическим, логистическим, технико-экономическим, экологическим и др. Основной компонент газового сырья - метан. Каталитическая переработка метана – наиболее эффективный путь, соответствующий принципам "зеленой" химии. Задача химиков XXI столетия – создать перспективные каталитические материалы и технологии для промышленной переработки ПГ в востребованные химические продукты. В докладе представлены инновационные достижения коллектива, возглавляемого автором, в области разработки высокоэффективных каталитических материалов (КМ) для переработки основного компонента природного газа - метана в этилен и синтез-газ, ключевые многотоннажные полупродукты химической индустрии. Также обсуждаются перспективы создания соответствующих технологий и их реализации на промышленных предприятиях. В частности, для наиболее активных КМ получения этилена нами разработаны ТУ и технология производства, которая внедрена на химических предприятиях ЗАО "Балтийская мануфактура". Для реализации каталитического процесса получения этилена из метана проведено математическое моделирование и предложены варианты реакторных узлов для промышленных испытаний. В рамках сотрудничества с ПАО "Газпром" разработаны и утверждены ТУ для наиболее активных КМ получения синтез-газа, проведено математическое моделирование и предложены варианты реакторных узлов и технологическая схема для промышленных испытаний.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть госзадания, анкеты 1422).

## ДОСТИЖЕНИЯ В СИНТЕЗЕ И ПРИМЕНЕНИИ БОГАТЫХ ЭНЕРГИЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

Джемилев У.М.

*Институт нефтехимии и катализа РАН,  
450075, Уфа, проспект Октября, 141, e-mail: ink@anrb.ru*

В докладе будут представлены достижения российских и зарубежных исследователей в области синтеза и применения уникальных по своей структуре и богатых энергией полициклических и каркасных углеводородов.

Особое внимание планируется уделить истории открытия и применения таких классов соединений как кубан, кунеан, призманы, твистаны, вюрцитаны, гаруданы, додекаэдраны, биноры-S, димеры, тримеры и тетрамеры норборнадиена, адамантаноиды и их производные.



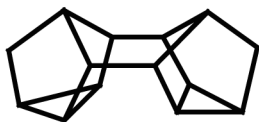
Кубан



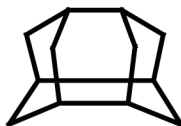
Кунеан



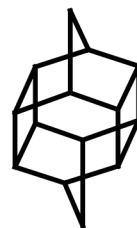
Призман



Бинор-S



Вюрцитан



Гарудан

Заметная часть доклада будет посвящена перспективным направлениям применения указанных классов соединений для создания нетрадиционных технологий получения современных топлив для объемно-лимитированных систем, нового поколения лекарственных препаратов, уникальных диагностикумов с целью определения вирусов СПИДа, герпеса и экотоксикантов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ (НШ-6651.2016.3).

## АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ УГЛЕХИМИИ

**Исмагилов З.Р.**

*Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,  
Институт углехимии и химического материаловедения,  
650000, Кемерово, проспект Советский, 18, e-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru*

В лекции будут обсуждены следующие направления развития углехимии в России и в ведущих мировых компаниях:

1. Комплексное исследование углей Сибири и создание банка данных углей Кузбасса.
2. Исследование свойств бурых углей и разработка технологий экстракции химических веществ для получения гуминовых препаратов, веществ для малотоннажной химии и органического синтеза, производство экологически безопасных удобрений на основе гуматов, производство горного воска и продуктов из бурых углей.
3. Высокотемпературные процессы переработки углей, в том числе производство металлургического кокса, полукокса, каменноугольной смолы (КУС), выделение и очистка фракции БТК (бензол, толуол, ксилол), выделение индивидуальных соединений прекурсоров для синтеза лекарственных препаратов, пиридинкарбоновых кислот.
4. Энергосберегающие и экологически чистые технологии переработки каменноугольной смолы и пека.
5. Синтез наноуглеродных материалов для низковольтной электроники и углеродных композиционных материалов для авиационной и космической промышленности из углей и продуктов углехимии.
6. Разработка методов и технологий получения углеродных молекулярных сит и адсорбентов для очистки питьевой воды; очистки газовых выбросов угольной, коксохимической и других отраслей промышленности, очистка шахтовых вод и обогатительных фабрик.
7. Газификация углей разных генетических типов и горючих сланцев для получения синтез-газа, синтез широкого набора органических соединений и компонентов моторных топлив из синтез-газа по методу Фишера-Тропша, метанол, гликоли, диметиловый эфир, олефины, полимеры, пластмассы, углерод-композиционные материалы.
8. Гидрогенизация углей и сланцев.
9. Химические методы переработки горючих отходов угольного производства, создание технологически ориентированных связующих для производства угольных брикетов разного назначения.
10. Технологии извлечения благородных металлов и редкоземельных элементов, а также использования минеральных компонентов углей, летучей золы и золошлаковых отходов.
11. Технологии очистки, обогащения и химической утилизации угольного метана.

## ГИДРОПРОЦЕССЫ ДЛЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Максимов А.Л.

*Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 29, e-mail: max@ips.ac.ru  
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3*

Достижение высокой глубины превращения углеводородного сырья, обеспечение высокого качества получаемых из него продуктов в настоящее время во многом определяется применением гидропроцессов, обеспечивающих как удаление гетероатомных молекул, так и конверсию тяжелых ненасыщенных углеводородов в более легкие топливные фракции и сырье для нефтехимии. Одним из возможных путей повышения эффективности таких процессов, в особенности для тяжелых видов сырья, является их проведения в сларри-условиях, когда в качестве своеобразных «псевдо-гомогенных» катализаторов выступают нано- и мезоразмерные частицы дисперсной фазы. Такой подход был успешно использован для гидроконверсии тяжелых остатков, превращения синтез-газа и др.<sup>1-3</sup>

В докладе будут представлены результаты по использованию наногетерогенных катализаторов на основе сульфидов переходных металлов для проведения ряда гидропроцессов: гидродеароматизации высокоароматических фракций вторичного происхождения, гидрокрекинга вакуумных газойлей, гидрирования различных типов полимерных и олигомерных субстратов, гидрокрекинга смоляных кислот и «био-нефти». Обсуждаются возможные преимущества и недостатки различных методов формирования наноразмерных частиц катализаторов (из маслорастворимых прекурсоров, обращенных микроэмульсий прекурсоров в сырье, из ионных жидкостей), возможные пути введения кислотных компонентов различного типа для обеспечения гидрокрекинга, особенности отделения и повторного использования катализаторов.

### **Литература**

1. Хаджиев С.Н. *Нефтехимия*, 2011, **51**, 3.
2. Хаджиев С.Н., Максимов А.Л., Кадиев Х.М. Наноматериалы: свойства и перспективные приложения. - М.: Научный мир, 2014. – 323с.
3. Хаджиев С.Н. *Наногетерогенный катализ*, 2016, **1**, 3.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 15-13-00123.



# **ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ**

## СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КЛЮЧЕВЫХ МОНОМЕРОВ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

**Галибеев С.С.**

*ООО «СИБУР» — управляющая организация ПАО «СИБУР Холдинг»,  
117997, Москва, Кржижановского, 16/1, e-mail: info@sibur.ru*

В 2015 году ежегодное потребление полимеров в мире превысило 300 млн. тонн и продолжает активно расти. Основным сырьем для производства полимеров являются продукты нефте- и газопереработки – легкие дистилляты и сжиженные углеводородные газы, предложение которых на рынке в среднесрочной перспективе будет снижаться. Для обеспечения устойчивого развития отрасли и сохранения высоких темпов роста перед современной нефтехимией стоит ряд ключевых задач, затрагивающих в первую очередь технологии производства мономеров:

- Повышение эффективности существующих производств:
  - Применение новых типов химических аппаратов (миллисекундный реактор синтеза ацетилена; микроканальные высокопроизводительные реакторы; вихревые массообменные устройства ректификационных колонн)
  - Разработка новых более эффективных катализаторов (повышение активности, селективности и срока службы катализатора)
- Использование новых источников сырья:
  - Ископаемые (переработка метана и угля в олефины)
  - Возобновляемые (пиролиз биомассы в БТК; получение био-изобутилена и бутадиена ферментацией углеводов)
  - Нетрадиционные ( $\text{CO}_2$ , молочная и фурандикарбоновая кислоты)
- Снижение негативного влияния на окружающую среду:
  - Отказ от использования токсичных реагентов (бесфосгенные технологии для синтеза изоцианатов, нетоксичные бисфенолы)
  - Производство биоразлагаемых полимеров (использование специальных добавок или мономеров)

Доклад будет посвящен анализу мировых трендов в области производства мономеров и их проецированию на Россию с целью определения векторов развития отечественной нефтехимии в горизонте 30 лет.

## РАЗВИТИЕ НОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

**Капустин В.М.,<sup>а,б</sup> Чернышева Е.А.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>ОАО «ВНИПинефть», 105005, Москва, Ф. Энгельса, 32/1

<sup>б</sup>Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина,  
119991 Москва, Ленинский проспект, 65/1, e-mail: vmkapustin@mail.ru

На развитие нефтепереработки и нефтехимии во всем мире в настоящее время оказывают большое влияние такие факторы как утяжеление сырья, ухудшение его качества, изменение состава, постоянное ужесточение требований к качеству продуктов переработки нефти и газа, ввод техрегламента на нефтепродукты, что, в свою очередь, приводит к необходимости создания новых технологий и катализаторов.

Особое внимание в последнее время уделяется разработке новых катализаторов и процессов производства среднедистиллятных топлив для холодного и арктического климата. В этой области наиболее эффективными являются процессы каталитической гидродепарафинизации и изодепарафинизации. Наибольший интерес представляют исследования в области регулирования функционального состава катализатора и создания каталитических систем на основе диоксида циркония, модифицированного вольфрамат-анионами. Важным направлением является также развитие процесса твердокислотного алкилирования.

Тенденция к утяжелению нефтяного сырья и необходимость в углублении переработки нефти требует разработки дополнительных процессов, основанных на разрушении структур высокомолекулярных соединений с образованием легких и средних фракций. Кроме этого, смолы и асфальтены, содержащиеся в больших количествах в тяжелом нефтяном сырье, ответственны за образование кокса и дезактивацию катализатора при их переработке. В связи с этим, важнейшими процессами переработки тяжелых нефтяных остатков являются технологии, позволяющие регулировать превращения смолисто-асфальтеновых веществ путем использования наноразмерных каталитических систем. Примером промышленной реализации технологий с использованием суспендированных катализаторов в России является процесс гидроконверсии, реализуемый в настоящее время на АО «ТАНЕКО» (разработчик – ИНХС РАН, ген. проектировщик – ОАО «ВНИПинефть»).

В докладе будет представлена информация о перспективных российских и зарубежных технологиях по нефтепереработке, которые могут быть внедрены на предприятиях России. Рассмотрены вопросы разработки катализаторов для процессов нефтепереработки.

## СОЗДАНИЕ МЕЗОПОРИСТЫХ СИСТЕМ ДЛЯ НЕФТЕХИМИИ: ОТ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ К ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИМ ГИБРИДНЫМ КАТАЛИЗАТОРАМ

Караханов Е.А.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3*

Использование новых мезопористых материалов для создания катализаторов является одним из важнейших направлений нефтехимии в последние два десятилетия. Такие системы являются перспективными для создания традиционных нанесенных катализаторов превращения объемных субстратов, содержащихся в нефтяном сырье. Возможности модификации поверхности мезопор комплексобразующими группами, введение в структуру материалов органических фрагментов способных к связыванию наночастиц металлов, возможность варьирования размеров пор, создают широкие возможности для получения новых органо-неорганических катализаторов различных процессов крупнотоннажного органического синтеза<sup>1-2</sup>.

В докладе будут рассмотрены основные особенности получения и использования катализаторов на основе нескольких типов мезопористых систем, различающихся своей природой и методами синтеза:

А) мезопористые оксиды с нанесенными активными металлсодержащими компонентами для гидроизомеризации, гидродеароматизации, каталитического крекинга;

Б) органо-неорганические катализаторы, содержащие наночастицы металлов и мезопористые материалы, полученные с использованием дендримеров. Будут приведены примеры их преимуществ в гидрировании диенов, ацетиленов, ароматических углеводородов, фенолов;

В) органо-неорганические катализаторы на основе мезопористых органических полимеров, таких как фенол-формальдегидные смолы или полиароматические пористые каркасы. Будут описаны основные особенности поведения катализаторов с различными активными компонентами – частицами платиновых металлов (гидрирование); сульфидными и кислотными компонентами (гидрокрекинг, алкилирование), комплексами металлов (гидроформилирование, гидрирование)

### **Литература**

1. Karakhanov E., Maximov A. et al. React.Kinet., Mech. and Catalysis, 2016, **117**, 729
2. Караханов Э.А., Максимов А.Л., Золотухина А.В., Кардашева Ю., Известия РАН. Серия химическая, 2013, **7**, 1465

Работа выполнена за счет средств РНФ, проект 15-19-00099.

## ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

**Кучин А.В., Удоратина Е.В., Хуршкайнен Т.В., Чукичева И.Ю.**

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Россия,  
167982, Сыктывкар, Первомайская, 48, e-mail: kutchin-av@chemi.komisc.ru*

Уникальное строение и биологическая активность компонентов из растительного сырья привлекают химиков-синтетиков, а естественная возобновляемость ресурсов делает их неисчерпаемым источником для получения новых веществ и материалов с ценными практическими свойствами и широкого спектра назначения. Растения хвойных пород – лесобразующие породы России – наряду со скипидаром и канифолью являются богатейшим источником различных химических соединений. Низкомолекулярные и высокомолекулярные компоненты, выделяемые из растительного сырья, обладают набором ценных физико-химических свойств, потенциальной физиологической активностью и широко используются в тонком органическом синтезе, являются синтонами для химических трансформаций.

В докладе будут представлены результаты исследований в области переработки растительного сырья, создания и развития лесохимических технологий, технологий биологически активных соединений и лекарственных препаратов на основе низко- и высокомолекулярных соединений растительного происхождения; а также исследования химических превращений целлюлозосодержащих отходов лесной, деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности с целью получения ценных продуктов и материалов.

В Институте химии Коми НЦ УрО РАН создаются научные основы экологически безопасного и ресурсосберегающего использования растительного сырья и его компонентов; разработаны оригинальные подходы к комплексной переработке древесной зелени, позволяющие выделять полипренолы, фитол, каротиноиды, полиеновые и смоляные кислоты, моно-, сесквитерпены, а также лигнотуглеводный комплекс, и получать на их основе препараты для сельского хозяйства, ветеринарии, косметологии и органического синтеза; осуществляется синтез O, N и S-органических соединений на основе монотерпеноидов – низкомолекулярных компонентов возобновляемого растительного сырья – для получения потенциально физиологически активных веществ; выделяются ценнейшие органические соединения – биополимеры – прекурсоры производных полисахаридов пищевого и медицинского назначения, сорбентов, биодegradуемых функциональных порошковых материалов и полиэфиров.

## НЕКЛАССИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ ЦИГЛЕРА-НАТТА В ПРЕВРАЩЕНИЯХ АЛЬФА-ОЛЕФИНОВ: ОТ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ ПРОЦЕССОВ К ДИЗАЙНУ НОВЫХ ПРОДУКТОВ

**Нифантьев И.Э.,<sup>а,б</sup> Виноградов А.А.,<sup>а</sup> Ивченко П.В.,<sup>а,б</sup> Тавторкин А.Н.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 29, e-mail: inif@ips.ac.ru

<sup>б</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3

Альфа-олефины являются продуктом начальных переделов ископаемого углеводородного сырья, поэтому разработка новых подходов к их использованию имеет огромное практическое значение.

Классический катализ Циглера-Натта в настоящее время понимают как полимеризацию и сополимеризацию алкенов на титановых или титан-магниевых каталитических системах в углеводородных средах в присутствии алкилалюминиевых сокатализаторов<sup>1</sup>. В условиях классического катализа Циглера-Натта альфа-олефины используются, главным образом, в качестве сомономеров при производстве полиэтиленов низкой плотности, а также при получении полибутена и высокомолекулярных полиальфаолефинов<sup>1,2</sup>.

В настоящем докладе будет показано, что выход за рамки классического катализа Циглера-Натта, путем использования т.н. одноцентровых катализаторов, новых сокатализаторов, а также нетрадиционных фаз для проведения процесса позволяет получить продукты недоступные в условиях существующих классических подходов. Основное внимание в докладе будет уделено получению димеров альфа-олефинов<sup>3</sup> и продуктов на их основе, низкомолекулярных олигомеров альфа-олефинов заданного состава, а также сверхвысокомолекулярных полиальфаолефинов<sup>4,5</sup>.

### Литература

1. Qiao J., Guo M., Wang L., Liu D., Zhang X., Yu L., Song W. Liu Y. *Polym. Chem.*, 2011, **2**, 1611.
2. Ивченко П. В., Тавторкин А.Н., Нифантьев И. Э. *Нефтехимия*, 2016.
3. Nifant'ev Ilya E., Vinogradov Alexey A., Vinogradov Alexander A., Ivchenko Pavel V. *Catalysis Communications*, 2016, **79**, 6.
4. Русинов П.Г., Балашов А.В., Нифантьев И.Э. *Заявка на Патент 2015119185 РФ*, решение о выдаче Патента РФ от 10.02.2016.
5. Русинов П.Г., Балашов А.В., Нифантьев И.Э., *Заявка на Патент 2015130502 РФ*, решение о выдаче Патента РФ от 10.02.2016.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 15\_13\_00053.

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ МАЛОТОННАЖНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ГАЗОВЫХ РЕСУРСОВ

**Седов И.В., Арутюнов В.С., Савченко В.И., Берзигияров П.К., Алдошин С.М.**

*Институт проблем химической физики РАН,  
142432, Черноголовка, проспект Семенова, 1, e-mail: isedov@icp.ac.ru*

Одной из главных причин низкой рентабельности современных газохимических технологий являются лежащие в их основе традиционные технологии получения синтез-газа, требующие больших затрат энергии и капиталовложений. Возможны две альтернативы для создания нового поколения GTL процессов. Первая – снижение затрат на стадию получения синтез-газа за счет новых технологий его получения из природного газа. Вторая – разработка альтернативных GTL технологий, не требующих стадии получения синтез-газа.

В качестве одной из наиболее перспективных технологий для реализации первого направления нами разрабатывается процесс матричной конверсии углеводородных газов в синтез-газ. В его основе парциальное окисление очень богатых смесей природного газа кислородом или воздухом вблизи внутренней поверхности замкнутой объемной матрицы из проницаемого для газов материала. Это позволяет расширить предел стабильного горения богатых смесей, вплоть до значений коэффициента избытка окислителя  $\alpha = [\text{O}_2]/2[\text{CH}_4] = 0.37$  и даже более низких. В этих условиях конверсия метана в синтез-газ превышает 80%, а соотношение  $[\text{H}_2]/[\text{CO}]$  приближается к оптимальному значению 2. Созданы и проходят отработку экспериментальные образцы производительностью 10 м<sup>3</sup>/ч.

Не менее привлекательны и альтернативные GTL технологии, не требующие стадии получения синтез-газа. Основой для подобных технологий могут стать процессы парциального окисления углеводородов, такие как прямое окисление метана в метанол (ПОММ) и селективный окискрекинг тяжелых компонентов природных и попутных газов с последующим каталитическим карбонилированием и/или олигомеризацией продуктов окисления. Основными продуктами этих процессов являются метанол, этилен и СО. Соотношение между получаемыми продуктами можно варьировать в широких пределах, что позволяет расширить ассортимент получаемых продуктов за счет последующей каталитической переработки продуктов окисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение 14.607.21.0037).

## **РАЗРАБОТКА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ОСНОВ НОВЫХ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОМАССЫ В ВОСТРЕБОВАННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ**

**Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н.**

*Институт химии и химической технологии СО РАН,  
660036, Красноярск, Академгородок, 50/24, e-mail: inm@icct.ru*

Рассмотрены перспективные направления исследований по созданию фундаментальных основ новых технологий комплексной переработки возобновляемой лигноцеллюлозной биомассы в биотоплива, ценные химические продукты и углеродные материалы. Ряд из них основан на использовании предварительного фракционирования биомассы на основные компоненты – полисахариды и лигнин и их последующую конверсию в востребованные продукты в едином технологическом цикле. Другие технологии основаны на использовании реакторов с кипящим слоем катализатора для процессов карбонизации и газификации биомассы.

Новые процессы комплексной переработки низкосортной древесины (береза, осина) отличаются от известных следующими преимуществами: достигается полная утилизация биомассы (включая лигнин и кору); увеличивается ассортимент продуктов (биоэтанол, микрокристаллическая целлюлоза, биологически активные вещества, нанопористые материалы), что снижает себестоимость производства биотоплив; отсутствуют токсичные, экологически опасные и коррозионно-активные реагенты, что позволяет снизить затраты на утилизацию отходов и на мероприятия по охране окружающей среды. Рассмотрены процессы комплексной переработки древесной биомассы, ориентированные на преимущественное получение биотоплив или химических продуктов.

Рассмотрены новые методы производства угля-сырца, углеродных сорбентов и топливного газа из древесных отходов, основанные на использовании реакторов с псевдоожиженным слоем каталитически активного материала. Разработанный метод получения синтез-газа позволяет существенно снизить затраты кислорода и повысить чистоту синтез-газа за счет интеграции процессов окислительной карбонизации измельченной биомассы в псевдоожиженном слое каталитически активного шлака и паровой газификации получаемого угля.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда, Соглашение 16-13-10326.



# **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

## ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ АДДУКТОВ ПОЛИОЛОВ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ДОБЫЧИ НЕФТИ

**Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Стасьева Л.А.**

*Институт химии нефти СО РАН,  
634055, Томск, проспект Академический, 4, e-mail: [alk@ipc.tsc.ru](mailto:alk@ipc.tsc.ru)*

В ИХН СО РАН в результате систематических исследований влияния pH и ионной силы растворов электролитов на межфазное натяжение нефтей разработана электрокапиллярная модель межфазного слоя, согласно которой он обладает свойствами ионообменной мембраны, представляющей собой амфотерный адсорбционный слой естественных ПАВ нефти<sup>1</sup>. Модель предсказывает возможность снижения межфазного натяжения как в щелочной, так и в кислой области pH. Поэтому представляется перспективным разработка и применение для увеличения добычи нефти щелочных и кислотных буферных систем, таких как растворы комплексных кислот и кислот Льюиса в координирующих растворителях. Эти кислотные системы в силу своей высокой буферной емкости, сохраняющейся в широком диапазоне pH, будут обладать пролонгированным действием и улучшенными поверхностно-активными свойствами.

В данном исследовании в рамках концепции интеллектуальных композиций для увеличения нефтеотдачи как физико-химических систем с обратной связью<sup>2-3</sup> разработаны композиции с использованием ПАВ и полиола с регулируемой вязкостью: щелочная композиция на основе неорганической буферной системы и кислотная композиция пролонгированного действия на основе аддукта неорганической кислоты и полиола. Композиции имеют низкое межфазное натяжение на границе с нефтью, регулируемую плотность, от 1.1 до 1.3 кг/м<sup>3</sup>, и вязкость – от десятков до сотен мПа·с. Приведены результаты успешных испытаний технологий с применением композиций для увеличения дебитов 15 скважин пермо-карбоновой залежи высоковязкой нефти Усинского месторождения. После закачки композиций дебиты по нефти увеличились на 5.5–15 тонн/сут, по жидкости – на 15-25 м<sup>3</sup>/сут, дополнительно добытая нефть за 1.5 годовой период наблюдения составила 28 тыс. тонн. Технологии рекомендованы к промышленному применению.

### ***Литература***

1. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А. *Успехи химии*, 2007, **76** (10), 1034.
2. Altunina L.K., Kuvshinov V.A. *Oil&Gas Science and Technology*, 2008, **63** (1), 37.
3. Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Chertenkov M.V., Ursegov S.O. *21<sup>st</sup> World Petroleum Congress*, 2014, Moscow, 10.

## ПОЛУЧЕНИЕ ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ КОМПОНЕНТОВ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ В НАНОРЕАКТОРАХ

**Альтшулер Г.Н.,<sup>а</sup> Остапова Е.В.,<sup>а</sup> Малышенко Н.В.,<sup>а</sup> Шкуренко Г.Ю.,<sup>а</sup>  
Малышева В.Ю.,<sup>а</sup> Альтшулер О.Г.,<sup>а,б</sup> Карлинский Б.Я.,<sup>б</sup> Исмагилов З.Р.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup> Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,  
Институт углехимии и химического материаловедения,  
650000, Кемерово, Советский проспект, 18, e-mail: altshulerrh@gmail.com  
<sup>б</sup> Кемеровский государственный университет, 650043, Кемерово, Красная, 6

Смола коксования каменных углей является единственным природным источником пиридиновых и хинолиновых оснований, на окислении которых базируется промышленный синтез пиридинкарбонových кислот - прекурсоров лекарственных препаратов<sup>1-3</sup>.

В данной работе выполнено каталитическое окисление 3-метилпиридина до 3-пиридинкарбоновой кислоты в твёрдофазных нанореакторах на основе неорганических сетчатых полимеров: полимерного диоксида циркония, полимерного фосфоната циркония, содержащих наночастицы металлического палладия или катионы железа. 30% водный раствор  $H_2O_2$  использовался как окислитель. Процесс протекает непрерывно в мягких условиях (при нормальном атмосферном давлении, в интервале температур 0 - 40 °C).

Озонированием изохинолина в полимерном нанореакторе получена 3,4-пиридинкарбонвая кислота. В качестве нанореактора применялся сульфированный полимер на основе стирола и дивинилбензола. Озоно-кислородная смесь с массовой концентрацией озона 9 - 10% пропускалась через нанореактор, содержащий изохинолин, при 0 - 25 °C, атмосферном давлении и скорости подачи газовой смеси 10 - 20 литров в час.

Полученные пиридинкарбонвые кислоты анализировались методами элементного анализа, Фурье ИК и твердотельной ЯМР-спектроскопии.

Нанореакторное окисление индивидуальных компонентов каменноугольной смолы открывает новые возможности для разработки процессов глубокой переработки угля.

### Литература

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Т.1. – М.: Новая волна, 2002. – 608с.
2. Альтшулер Г.Н. *Химия твердого топлива*, 2012, **4**, 74.
3. Альтшулер Г.Н., Мачкова А.Л., Фомченкова А.И. *Авторское свидетельство СССР на изобретение 756797*, 1978.

## НОВЫЕ ВИДЫ СЫРЬЯ ДЛЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА

**Андрейков Е.И.<sup>а,б</sup> Цаур А.Г.<sup>б</sup> Фризоргер В.К.<sup>в</sup>**

<sup>а</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: [cc@ios.uran.ru](mailto:cc@ios.uran.ru)

<sup>б</sup>Восточный научно-исследовательский углехимический институт, 620990,  
Екатеринбург, 8 марта, 14,

<sup>в</sup>ООО «РУСАЛ ИТЦ», Красноярск, Пограничников, 37/1

В настоящее время переработка каменноугольной смолы является единственным промышленным процессом получения сырья для углеродных материалов из ископаемых углей. Остаток дистилляции каменноугольной смолы, каменноугольный пек, используется в производстве многотоннажных углеродных материалов, в том числе для анодов алюминиевых электролизеров. Существующая технология получения каменноугольного пека не позволяет в значительной степени варьировать его состав и характеристики с целью получения оптимального сырья для различных направлений использования. Также актуальны вопросы снижения канцерогенности и уменьшения ресурсов каменноугольного пека в связи со снижением производства металлургического кокса. Возможными направлениями решения этих проблем являются совместная дистилляция каменноугольной смолы с другими видами промышленного ароматизированного сырья, которая может быть осуществлена на коксохимических предприятиях, и модифицирование каменноугольного пека. Показано, что совместная дистилляция каменноугольной смолы с ароматизированными нефтехимическими продуктами позволяет получить нефтекаменноугольные пеки с пониженным содержанием канцерогенных соединений, приближающиеся по эксплуатационным характеристикам к каменноугольному электродному пеку.

Задачей модифицирования является изменение химического состава каменноугольного пека с целью варьирования реологических и коксообразующих характеристик. Эффективными реагентами для модифицирования являются макромолекулярные органические соединения, в том числе отходы полимеров, термическая деструкция которых в среде каменноугольного пека инициирует перенос водорода от соединений пека к продуктам деструкции с одновременным протеканием реакций поликонденсации пековых молекул. Модифицированные каменноугольные пеки являются перспективным сырьем для получения сорбентов, коксов с изотропной микроструктурой и других прогрессивных углеродных материалов.

## ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ БАРОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

**Афаньков А.Н., Коньшин В.В., Афанькова А.В., Беушева О.С.**

*Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,  
656038, Барнаул, Ленинский проспект, 46, e-mail: vadandral@mail.ru*

В настоящее время остро стоит проблема утилизации отходов растительного происхождения. Одним из методов модификации этих отходов является взрывной автогидролиз. Изменяя параметры обработки, можно получать материалы различного назначения.

В зависимости от типа отходов и условий обработки нами предлагаются следующие области применения полученных продуктов:

- изготовление плитных материалов;
- стимуляторы роста сельскохозяйственных растений;
- производство кормовых добавок.

В результате проведенной работы было показано, что с использованием метода взрывного автогидролиза, практически из любых неиспользуемых или ограничено используемых растительных отходов, можно получить ценные продукты. Модифицированные материалы не уступают, а иногда и превосходят по своим свойствам промышленные аналоги. Полученные результаты приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Эксплуатационные показатели стандартных и полученных на основе отходов сельского хозяйства плитных материалов

| Показатель                       | Норма для плит по ГОСТам | Полученные образцы |
|----------------------------------|--------------------------|--------------------|
| Плотность, кг/м <sup>3</sup>     | 800-1100                 | 960-1200           |
| Предел прочности при изгибе, МПа | 33-47                    | до 46              |
| Влажность, %                     | 3-4                      | 4                  |
| Водопоглощение за 24 ч, %        | 7-13                     | 6                  |

### ***Литература***

1. Катраков И.Б. Древесные композиционные материалы без синтетического связующего, 2012, 163.
2. ГОСТ 10635-88. Плиты древесностружечные. Методы определения предела прочности и модуля упругости при изгибе.

## КАТАЛИЗАТОРЫ $\text{Pt/MgAl(M)O}_x$ ( $\text{M}=\text{Zn, Ga, Sn}$ ) ДЕГИДРИРОВАНИЯ АЛКАНОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

**Бельская О.Б.,<sup>а,б</sup> Степанова Л.Н.,<sup>а</sup> Лихолобов В.А.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,  
644040, Омск, Нефтезаводская, 54, e-mail: obelska@ihcp.ru

<sup>б</sup>Омский государственный технический университет,  
644050, Омск, проспект Мира, 11

Современные требования к синтезу нанесенных металлических катализаторов включают получение активных центров с однородными характеристиками: необходимым размером, морфологией, электронным состоянием металла и заданной локализацией в структуре носителя. Использование носителей с пространственно упорядоченной структурой является перспективным подходом к контролю характеристик нанесенного металла и получению наночастиц с однородными свойствами. К таким носителям относятся слоистые двойные гидроксиды (СДГ). Структура носителей позволяет проводить закрепление предшественника активного металла в межслоевом пространстве СДГ и реализовать формирование активных центров в стесненных условиях двумерного нанореактора. При этом варьирование состава и заряда гидроксильных слоев позволяет контролировать прочность взаимодействия металлокомплекс-носитель и вводить модифицирующие катионы в структуру носителя. В работе исследовано взаимодействие анионных хлоридных комплексов  $\text{Pt(IV)}$  с СДГ, сформированными катионами  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ . Показано, что катионный состав влияет не только на свойства носителя (структуру, текстурные характеристики, кислотно-основные, обменные свойства), но и на дисперсность, морфологию, электронное состояние и каталитические свойства нанесенной платины.

При исследовании каталитических систем использованы методы: РФА (D8 Advance, Bruker), статическая объемная вакуумная система (ASAP-2020M, Micromeritics), ТПД  $\text{CO}_2$ , импульсная хемосорбция  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  (AutoChem II 2920, Micromeritics), ПЭМ (JEM-2100, JEOL), РФЭС (SPECS), EXAFS (ESRF, Grenoble). Каталитические свойства изучены в реакциях дегидрирования пропана и н-декана.

Установлено модифицирующее влияние на нанесенную платину катионов  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  при их введении в структуру носителя. Наблюдаемое увеличение дегидрирующей активности при высокой селективности образования целевого продукта объяснены с позиций геометрического электронного эффектов модифицирующего компонента.

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ПРОПАНА

Березкина М.В.,<sup>а</sup> Гильмуллин Р.Р.,<sup>а</sup> Голосман Е.З.,<sup>б</sup> Ефремов В.Н.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>ПАО «Нижнекамскнефтехим», 423574, Нижнекамск

<sup>б</sup>ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», 301660, Новомосковск, Связи, 10,

e-mail: evgolosman@yandex.ru

Для промышленной очистки пропана от метанола, диметилового эфира в среде циркулирующего водородсодержащего газа используется дорогостоящий алюмоплатиновый катализатор. Процесс осуществляется при температурах до 370 °С, которые позволяют очистить пропан не только от метанола, диметилового эфира, непредельных углеводородов, но и от органических соединений серы.

В «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» (г. Новомосковск) на основе ряда промышленных катализаторов разработаны модифицированные образцы, которые прошли длительные испытания в процессе очистки пропана в заводской лаборатории.

Результаты исследования эксплуатационных качеств разработанных никелевых, никельмедных, никельмедьмарганцевых алюмокальциевых модифицированных катализаторов сравнивались с результатами испытаний алюмоплатинового, никелькизельгурового, никельхромового и др. катализаторов.

Испытания активности проводили при объемной скорости 200 – 500 ч<sup>-1</sup>, давлении 8 – 20 кгс/см<sup>2</sup>, температурах 180 – 380 °С. Перед испытаниями проводилась активация катализаторов в токе водорода при различных температурах.

Один из разработанных катализаторов наиболее длительно и стабильно работает в процессе гидроочистки пропана, не теряя каталитической активности. На этом катализаторе происходит и гидрирование диоксида углерода. В отличие от других контактов, где содержание СО и СО<sub>2</sub> увеличивалось, концентрация СО<sub>2</sub> уменьшалась, а образование СО не отмечалось, что является положительным фактором для данного процесса. Кроме того, не отмечено значительное образование тяжелых углеводородов C<sub>5</sub> и выше и удалось существенно снизить температуру процесса.

Отрабатывается режим снижения температуры процесса активации, приемлемого для промышленной эксплуатации катализаторов.

## НОВЫЙ КЛАСС МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СВС-ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

**Борщ В.Н.,<sup>а</sup> Пугачева Е.В.,<sup>а</sup> Жук С.Я.,<sup>а</sup> Санин В.Н.,<sup>а</sup> Андреев Д.Е.,<sup>а</sup> Юхвид В.И.,<sup>а</sup> Елисеев О.Л.,<sup>б</sup> Казанцев Р.В.,<sup>б</sup> Колесников С.И.,<sup>в</sup> Колесников И.М.,<sup>в</sup> Лapidус А.Л.<sup>в</sup>**

<sup>а</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,  
142432, Черноголовка, акад. Осипьяна, 8,  
e-mail: [borsch@ism.ac.ru](mailto:borsch@ism.ac.ru)

<sup>б</sup>Институт органической химии им. Н.Д. РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 47

<sup>в</sup>Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 65/1

Разработан новый класс полиметаллических катализаторов, включающих элементы группы железа с добавками других d-элементов и редких земель. Катализаторы обладают развитой наноструктурированной поверхностью и проявляют высокую активность и селективность в процессах глубокого окисления, Фишера-Тропша и гидрообессеривания нефтяных фракций, причем в двух последних – без предварительной активации<sup>1-2</sup>. Прекурсорами катализаторов являются сложные интерметаллиды, получаемые из оксидов металлов в одностадийном процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС):

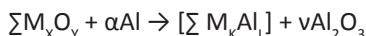


**Таблица 1.** Активность и селективность катализаторов процесса Фишера-Тропша

| Образец    | Активность,<br>мкмоль СО /<br>(схг кат) | Селективность, мольн.% |                 |                 | ГЖХ анализ продуктов C <sub>5+</sub> |       |
|------------|-----------------------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|--------------------------------------|-------|
|            |                                         | CH <sub>4</sub>        | C <sub>5+</sub> | CO <sub>2</sub> | Показатель Андерсона-Шульца-Флори α  | изо/н |
| 95%Co-5%Zr | 0.97                                    | 7.5                    | 91.8            | 0.0             | 0.91                                 | 0.17  |
| 95%Co-5%V  | 1.27                                    | 7.1                    | 92.9            | 0.0             | 0.92                                 | 0.16  |
| 95%Co-5%Ce | 4.64                                    | 12.7                   | 73.7            | 1.1             | 0.82                                 | 0.15  |
| 95%Co-5%La | 3.37                                    | 4.0                    | 93.8            | 1.1             | 0.94                                 | 0.13  |

### Литература

1. Пугачева Е.В., Борщ В.Н., Жук С.Я., Санин В.Н., Андреев Д.Е., Юхвид В.И. *Российские нанотехнологии*, 2015, **10**, 12.
2. Борщ В.Н., Пугачева Е.В., Жук С.Я., Санин В.Н., Андреев Д.Е., Юхвид В.И., Елисеев О.Л., Казанцев Р.В., Колесников С.И., Колесников И.М., Лapidус А.Л. *Кинетика и катализ*, 2015, **56**, 690.



## МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕКСТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЦЕОЛИТОВ СО СТРУКТУРОЙ MFI - УПРАВЛЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

**Букина З.М., Колесниченко Н.В., Курумов С.А., Хаджиев С.Н.**

*Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект 29, e-mail:bukina@ips.ac.ru*

В настоящее время наблюдается устойчивый рост интереса к переработке природного газа (ПГ) в жидкие синтетические углеводороды (УВ). Наиболее перспективным способом является синтез УВ из ПГ через метанол (MeOH) и/или диметиловый эфир (ДМЭ) в присутствии катализаторов на основе цеолита типа MFI, который разрабатывается ведущими фирмами (ExxonMobil и Haldor Topsoe), а также в ИНХС РАН.

В процессе ИНХС РАН блоки синтеза оксигенатов (MeOH и ДМЭ) из синтез-газа и синтеза УВ из оксигенатов объединены общим циркуляционным контуром. В данной схеме состав синтез-газа, идущего в реактор синтеза оксигенатов, оказывает влияние на состав получаемой смеси жидких УВ. Так, использование синтез-газа с высоким содержанием водорода (паровой риформинг метана) позволяет практически полностью подавить нежелательную реакцию образования CO<sub>2</sub> и резко снизить содержание ароматических углеводородов в пользу изо-парафинов.

В данной работе показано, что на активность и селективность цеолитсодержащего катализатора синтеза УВ сильное влияние оказывают также морфологические (размер и форма частиц) и текстурные (удельная поверхность, общий объем пор и распределение пор по размерам) характеристики исходного цеолита. С использованием комплекса физико-химических методов (рентгенофазовый анализ, ЯМР спектроскопия твердого тела (<sup>27</sup>Al и <sup>29</sup>Si), лазерный гранулометрический анализ, температурно-программированная десорбция аммиака, спектроскопия диффузного отражения, низкотемпературная адсорбция азота) были получены физико-химические характеристики цеолитов различных производителей и катализаторов на их основе.

Показано, что морфологическая однородность исходного цеолита обеспечивает высокую стабильность катализатора. Высокая дисперсность активного элемента, а также наличие сильных H<sub>3</sub>O-кислотных центров значительно повышают активность и селективность катализаторов по УВ.

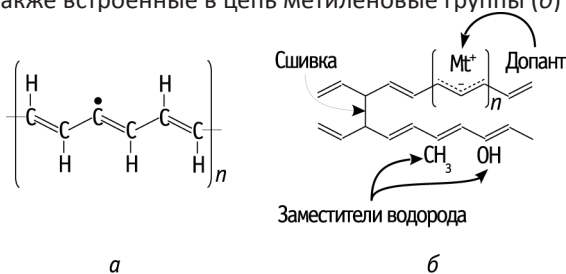
Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60714X0025).

## ПОЛИЕНОВАЯ МОДЕЛЬ СТРОЕНИЯ УГЛЕЙ. ИХ ПРОИСХОЖДЕНИЕ И МЕТАМОРФИЗМ

**Бутакова В.И., Попов В.К., Посохов Ю.М.**

Восточный научно-исследовательский углехимический институт,  
620990, Екатеринбург, 8 Марта, 14, e-mail: spectrotest@gmail.com

Полиеновая модель, предложенная и развиваемая на протяжении более тридцати лет в ВУХИН, является альтернативным представлением о строении витринитов каменных углей, имеющим, согласно традиционным представлениям, преимущественно ароматическую природу. Многочисленные экспериментальные данные со всей очевидностью показывают, что витриниты каменных углей представляют собой аморфные полимеры, содержащие стабилизированные межмолекулярными взаимодействиями цепи в виде спиралевидных и зигзагообразных плоскостных форм цис-, транс-полиеновых систем сопряжения<sup>1</sup>, в которых присутствуют разнообразные дефекты, включая дефицит водорода (*a*), углерод-углеродные шивки между углеродистыми цепями, а также встроенные в цепь метиленовые группы (*b*)<sup>2</sup>.



Полиеновая модель строения углей и современные представления альгологии позволяют высказать гипотезу о происхождении каменных углей из нитчатых и колониальных форм древнейших цианобактерий, имеющих фотосинтезирующие пигменты, в структуру которых входят полиеновые системы сопряжения.

В связи с этим сформирован новый взгляд на ряд метаморфизма углей от бурого до антрацита. Основным сырьем для каменных углей предположительно являются остатки разложившихся различных форм цианобактерий, содержащих безъядерные клетки, для антрацитов – более совершенные водоросли с ядерными клетками, бурые сформированы из остатков разложившихся наземных растений, содержащих лигнин.

## Литература

1. Butakova V.I., Possokhov Yu.M., Popov V.K. *Coke and Chemistry*, 2011, **54** (9), 15.
2. Butakova V.I. *Coke and Chemistry*, 2015, **58** (4), 129.

## РАЗРАБОТКА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА И УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ИЗ МЕТАНА

Воротынцев И.В., Ахметшина А.И., Гумерова О.Р.

*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,  
603950, Нижний Новгород, Минина, 24, e-mail: ilyavorotyntsev@gmail.com*

В настоящее время сероводород и диоксид углерода довольно успешно удаляют из природного и синтез-газа с помощью химической абсорбции с использованием водных растворов аминов, но этот процесс имеет ряд серьезных недостатков. Во-первых, потеря летучих аминов и попадание воды в газовый поток в процессе регенерации, во-вторых, деградация аминов с получением химически активных побочных продуктов, требует дополнительных технологических процедур, что, в итоге, приводит к удорожанию процесса и противоречит современным мировым тенденциям по увеличению уровня экологической и технологической безопасности.

Мембранные методы разделения являются альтернативными технологиями, но число промышленных процессов, где применяются мембраны ограничено. В последние годы возрос интерес к созданию нового подхода при поглощении «кислотных» газов, заключающегося в использовании ионных жидкостей (ИЖ) в качестве главного реагента, в различных комбинациях.

Целью настоящей работы было изучить различные варианты совмещений промышленно-производимых ионных жидкостей и полимерных подложек, создать новую полимерную подложку и синтезировать новые ионные жидкости и создать стабильный гибридный материал. В качестве промышленных ИЖ были выбраны ИЖ со следующими катионами: 1-бутил-3-метилимидазолия, 1-этил-3-метилимидазолия с различными анионами  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{N}[(\text{SO}_2)\text{F}_3]_2^-$ , как наиболее приемлемые, чтобы работать как переносчик кислых газов. Полимерные подложки были синтезированы на основе блок-сополимера окиси этилена и окиси пропилена с 2,4-толуилендиизоцианатом и модифицированы ассоциированными в олигомерной среде кластерами кремнезема, а также использовались гидрофильные и гидрофобные микрофльтрационные мембраны МФФК (ЗАО НТЦ «Владипор»). Были получены значения коэффициентов проницаемости и селективности, как для индивидуальных газов (метан, азот, диоксид углерода, сероводород), так и для двух и трехкомпонентных смесей на их основе. Показана возможность стабильной работы мембран с сохранением эффективности разделения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант 15-19-10057.

## СОВМЕСТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНА И Н-ПЕНТАНА НА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Голинский Д.В.,<sup>а</sup> Виниченко Н.В.,<sup>а,б</sup> Пашков В.В.,<sup>а</sup> Белый А.С.,<sup>а,б</sup> Кроль О.В.,<sup>а</sup>  
Тренихин М.В.,<sup>а</sup> Шилова А.В.,<sup>а</sup> Затолокина Е.В.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040, Омск,  
Нефтезаводская, 54, e-mail: ostanina\_n@mail.ru

<sup>б</sup>Омский государственный технический университет, 644050, Омск, проспект  
Мира, 11

Метан является перспективным сырьём для нефтехимии. Однако, при исследовании закономерностей превращения молекулы  $\text{CH}_4$  приходится сталкиваться с рядом термодинамических ограничений.

В данной работе была изучена хемосорбция метана на приготовленных нанесённых монометаллических катализаторах ( $\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Me}/\text{SiO}_2$ , где Me – Pt, Pd, Re, Au, Ir).

Установлено, что для серии катализаторов  $\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$  количество адсорбированного метана во всем диапазоне исследуемых температур больше, чем для образцов на основе оксида кремния. Одной из причин такой особенности является то, что нанесённые на поверхность оксида алюминия частицы металлов являются более однородными и дисперсными по сравнению с образцами на основе  $\text{SiO}_2$ .

Исследование реакционной способности адсорбированных на катализаторах  $\text{CH}_x$  углеводородных фрагментов в реакции совместного превращения с н-пентаном показывает, что для всей серии катализаторов  $\text{Me}/\text{SiO}_2$  выход ароматических углеводородов (бензол, толуол) сравнительно низкий и составляет 0,01-0,07 моль/моль Me. Более высокий выход аренов наблюдается в присутствии катализаторов  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0,17 и 0,26 моль/моль Me.

Опыты со стабильным изотопом метана ( $^{13}\text{CH}_4$ ) показали, что 43,1 % ароматических углеводородов содержат изотопный углерод. Соответственно в изучаемых условиях реакции наблюдается образование новых C–C связей при взаимодействии метана и н-пентана с последующим превращением образующегося промежуточного комплекса в ароматические углеводороды.

Физико-химические исследования проведены на базе Омского регионального Центра коллективного пользования СО РАН (ОмЦКП СО РАН).

## ПЕРЕРАБОТКА ГЛИЦЕРИНА В ЦЕННЫЕ ВОСТРЕБОВАННЫЕ ПРОДУКТЫ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

**Дмитриев Г.С.,<sup>а</sup> Терехов А.В.,<sup>а</sup> Занавескин Л.Н.,<sup>а</sup> Занавескина С.М.<sup>б</sup>**

*<sup>а</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 29*

*<sup>б</sup>Московский технологический университет,  
119571, Москва, проспект Вернадского, 86, e-mail: dmitriev.gs@mail.ru*

Глицерин, мировой объем производства которого превышает 2,5 млн. тонн в год, представляет собой сопутствующий продукт производства биодизеля и масло-, жиропереработки. Промышленные масштабы производства биодизеля сделали глицерин доступным и сравнительно дешевым сырьем органического синтеза.

Нами разрабатывается направление в области химии и технологии получения ценных востребованных продуктов на основе глицерина, к которым относятся золькеталь, метиловые эфиры глицерина, эпихлоргидрин, 1,2-пропиленгликоль, окись пропилена.

Эпихлоргидрин - исходное сырье для производства эпоксидных смол, стеклопластиков, связующих для графитового оборудования, наливных полов и др. (производство: >1,6 млн. т/год в мире, в РФ - отсутствие, потребности 20-40 тыс. т/год). Пропиленгликоль-1,2 используется для производства полиэфирных смол, антифризов (производство: >1,4 млн. т/год в мире, в РФ – <10 тыс. т/год, потребности 50-60 тыс. т/год). Окись пропилена – сырье для получения пропиленгликоля, полиуретанов, поверхностно-активных веществ (производство: >8 млн. т/год в мире, в РФ – 50-60 тыс. т/год). Золькеталь и метиловые эфиры глицерина – оксигенаты нового класса, улучшающие эксплуатационные характеристики моторных топлив.

Общим для технологий получения всех этих соединений является использование природного возобновляемого сырья и отсутствие сырьевой зависимости от нефти. Кроме того, разрабатываемые технологии позволяют решить ряд экологических проблем, которые возникают в традиционных процессах синтеза этих соединений. Так, например, синтез эпихлоргидрина из глицерина позволяет уменьшить количество сточных вод в 6 раз, а органических отходов на 0,4 кг/т по сравнению с технологией его получения из пропилена. А производство указанных оксигенатов может частично заменить и снизить использование экологически опасного метил-трет-бутилового эфира, уже запрещенного в ряде стран, в частности, в США.

## УГЛЕВОДЫ – НОВЫЙ КЛАСС «ЗЕЛЕНых» РЕАГЕНТОВ ДЛЯ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОЙ ХИМИИ

**Докичев В.А.,<sup>а,б</sup> Латыпова Д.Р.,<sup>а</sup> Коптяева Е.И.,<sup>б</sup> Ишмуратов Ф.Г.,<sup>б</sup> Телин А.Г.,<sup>б</sup>  
Волошин А.И.,<sup>б</sup> Алимбекова С.Р.,<sup>б</sup> Греков С.Н.,<sup>б</sup> Томилов Ю.В.,<sup>в</sup> Нифантьев Н.Э.<sup>в</sup>**

<sup>а</sup>Уфимский Институт химии РАН,

450054, Уфа, проспект Октября 71, e-mail: dokichev@anrb.ru

<sup>б</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет,

450008, Уфа, К. Маркса, 12

<sup>в</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Современные тенденции развития в области добычи нефти и газа, а также рационального природопользования, диктуют необходимость создания «зеленых» реагентов для нефтепромысловой химии, применение которых значительно снижает отрицательное воздействие на окружающую среду. С целью получения новых промышленно доступных «зеленых» реагентов (ингибиторов солеотложения, деэмульгаторов, бактерицидов и т.д.) с требуемым профилем прикладных свойств осуществлена направленная функционализация ряда углеводов, в частности, гетерополисахарида лиственницы арабиногалактана и микрокристаллической целлюлозы.

Показано, что природные полисахариды являются новыми высокоэффективными «зелеными» ингибиторами гидратообразования и солеотложения. Предлагаемые реагенты в результате специфической адсорбции на формирующихся гранях карбоната кальция ингибируют процессы агрегации, агломерации и солеотложения кристаллов  $\text{CaCO}_3$  и приводят к образованию полиморфных кристаллических форм.

Практически важный синергетический эффект установлен при исследовании одновременного воздействия синтезированных полисахаридов и магнитного поля на кристаллизацию солей кальция, бария и стронция: эффект влияния их на размер образующихся кристаллов (-45 мкм) превосходит эффект отдельно углевода и магнитного поля в виде простой суммы и образующиеся кристаллы являются наноразмерными.

Полученные данные свидетельствуют о перспективности применения электромагнитных полей и полисахаридов для управления осложнениями при добыче нефти и разделении водонефтяных систем.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФ, проект 14-33-00022.

## СИНТЕЗ ГИДРОФОБНЫХ НЕФТЕСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИЛАН-СИЛОКСАНОВОЙ МИКРОЭМУЛЬСИИ

**Драньков А.Н.,<sup>а,б</sup> Папынов Е.К.,<sup>а,б</sup> Портнягин А.С.,<sup>а,б</sup>  
Перфильев А.В.,<sup>б</sup> Авраменко В.А.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>Дальневосточный федеральный университет,  
690950, Владивосток, Суханова, 8, e-mail: Artur.drancov@gmail.com

<sup>б</sup>Институт химии ДВО РАН,  
690022, Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159

В настоящей работе представлен комплексный подход для синтеза гидрофобных нефтесорбентов на основе высокогидрофобного темплата (силан-силоксановой микроэмульсии), который заключается в комбинировании двух способов «мокрого» синтеза неорганических материалов<sup>1</sup>. В этом случае золь-гель технология обеспечивает формирование неорганической основы материала, каркаса в виде аморфного силиката кальция (ксонотлит), а темплатный синтез позволяет ввести в его объем гидрофобизирующую добавку в виде микроэмульсии (темплат) представляющую собой коллоидный раствор - дисперсия из мицелл типа «ядро-оболочка» четкого размера и сферической формы (рис. 1).

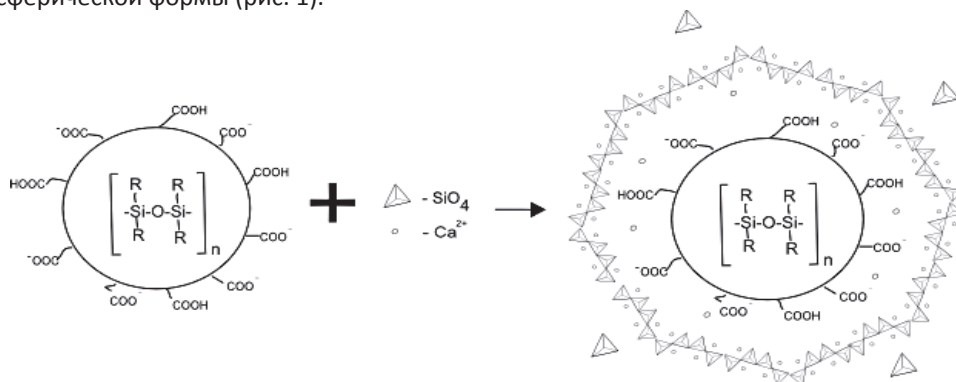


**Рисунок 1.** Общая схема синтеза гидрофобного сорбента на основе моносилката кальция содержащий силан-силоксановую микроэмульсию

Предлагаемый подход обеспечит получение силикатных сорбентов для нефтепродуктов, эффективность которых, в первую очередь, будет определяться их гидрофобными свойствами.

### Литература

1. Папынов Е.К., Майоров В.Ю., Модин Е.Б., Каплун Е.В., Сокольников Т.А., Авраменко В.А. *Фундаментальные исследования*, 2015, **12**, 505.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта компании British Petroleum.

## СОРБЦИЯ КАТИОНОВ МЕДИ И ЦИНКА НАТИВНЫМИ И МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

**Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Брюховецкая Л.В., Исмагилов З.Р.**

*Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН,  
650000, Кемерово, Советский проспект, 18, e-mail: [sizh@yandex.ru](mailto:sizh@yandex.ru)*

С использованием методов ИК-Фурье, ЭПР,  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (CP/MAS) в твердом теле исследована сорбция катионов меди и цинка нативными и модифицированными перекисью водорода гуминовыми кислотами (ГК). ГК выделяли<sup>1</sup> из бурого угля Тисульского месторождения Канско-Ачинского бассейна. В модифицированных ГК повышено содержание карбонильных, карбоксильных групп и групп, содержащих кислород при алкильном углеороде; количество парамагнитных центров снижено.

Сорбцию катионов меди и цинка проводили из водных растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . Сорбционная емкость всех нативных образцов ГК по катионам меди выше, чем емкость по катионам цинка. Модифицирование увеличивает сорбционную способность ГК.

При сорбции катионов наблюдается изменение в ИК спектрах в области 1710, 1220, 1380, 1600  $\text{cm}^{-1}$ , что может свидетельствовать, наряду с уменьшением pH равновесного раствора о протекании сорбции по механизму ионного обмена. ЯМР спектры образцов после сорбции катионов цинка существенно не изменились.

В ЯМР спектрах образцов ГК после сорбции катионов меди наблюдается уширение и снижение интенсивности в областях 90-48 м.д. ( $\text{C}_{\text{Alk}}$ -O), 165-145 м.д. ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ -O), 187-165 м.д. (COOH), что указывает на образование комплексных соединений этих групп с катионами меди<sup>2,3</sup>.

Сорбция катионов цинка протекает по механизму ионного обмена, сорбция катионов меди протекает как по механизму ионного обмена, так и за счет образования комплексов с кислородосодержащими группами и ароматическими фрагментами.

### **Литература**

1. Тайц Е.М. Методы анализа и испытания углей. – М.: Недра, 1983 – 301с.
2. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. – М.: Мир, 1984 – 478с.
3. Fuentes M., Olaetxea M., Baigorri R. *J. of Geochemical Exploration*, 2013, **129**, 14.



## ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДЫХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

**Журавлева Н.В.,<sup>а</sup> Исмагилов З.Р.<sup>б</sup>**

*<sup>а</sup>ОАО «Западно-Сибирский испытательный центр»,  
654006, Новокузнецк, ул. Орджоникидзе, 9, e-mail: zhuravleva\_nv@zsis.ru*

*<sup>б</sup>Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Институт  
углехимии и химического материаловедения,  
650000, Кемерово, проспект Советский, 18*

В лекции будет представлен обзор экологических проблем и опыт их решения в процессах добычи и переработки твердых полезных ископаемых, являющихся одним из мощных источников загрязнения окружающей среды. Прежде всего, это связано со спецификой производства и громадными объемами потоков первичного сырья, а значит, большими поступлениями в природную среду твердых, жидких и газообразных отходов.

Основная масса твердых отходов добычи угля представлена вскрышными и вмещающими породами. Для комплексной оценки токсичности данного вида отходов нами разработана программа расширенного мониторинга, включающая определение токсичных органических веществ, валовых, подвижных, водорастворимых форм токсичных элементов, проведены биотестирования с использованием тест-объектов различных групп. Впервые изучен молекулярный состав нативных полиароматических углеводородов в ископаемых углях. Такие исследования, выполненные самыми современными аналитическими методами, позволяют получать наиболее полную и объективную информацию о воздействии отходов на окружающую среду.

Сточные воды угледобывающих предприятий содержат высокие концентрации взвешенных веществ и органических молекул. В лекции будет дан подробный обзор методов измерения распределения частиц по размерам, в том числе лазерной гранулометрии. Детально изучен гранулометрический состав частиц в промышленных выбросах в атмосферу углереперерабатывающих предприятий путем систематического анализа снеговых вод.

Аналитические задачи в области контроля загрязнения атмосферы парниковыми газами и изучения газоносности угольных пластов нами решены методами газожидкостной и газоадсорбционной хроматографии. Внедрен полный комплекс определенных показателей качества природного компримированного газа при промысловой добыче метана угольных пластов, включающий углеводородные и простые газы, сернистые соединения, влажность и другие.

## **КАТАЛИЗАТОРЫ И СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ АКТИВНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ И ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**

**Исупова Л.А., Носков А.С., Пармон В.Н.**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, проспект  
Академика Лаврентьева, 5, e-mail: isupova@catalysis.ru*

Разработана новая технология получения активного оксида алюминия путем быстрой термической обработки гидраргиллита (ГГ) в контакте с вращающимися нагретыми поверхностями в реакторах ЦЕФЛАР™. Расход энергии составляет 1 кВт·ч/кг сырья, что в 2 раза ниже, чем в аналогичном процессе термохимической активации в токе дымовых газов.

Образующийся продукт центробежнотермической активации гидраргиллита (ЦТА ГГ)  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=0,25-0,5$ ) рентгеноаморфен и представляет собой агрегаты (в виде псевдоморфозы по исходному ГГ) высокодисперсных (2-4 нм) частиц. Благодаря высокой удельной поверхности ( $\sim 250 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и дефектности продукт характеризуется высокой химической активностью.

Использование продукта ЦТА ГГ позволило разработать ряд эффективных осушителей и катализаторов для процессов очистки и переработки углеводородного сырья. Так, в пилотных испытаниях осушителей достигнутая точка росы составляет  $-80^\circ\text{C}$ . Улучшенный катализатор процесса Клауса с повышенной каталитической активностью, изготовленный в ООО «НКЗ», проходит испытания на ООО «Газпром добыча Оренбург». Предприятие ООО «НПК Синтез» с 2010 г. осуществляет поставки активного и прочного катализатора дегидрирования  $\text{C}_4\text{-C}_5$  марки КДМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта ОХНМ РАН № 5.7.1.

## ПРИМЕНЕНИЕ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА С ЦЕЛЮ УТИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФЕНОЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ

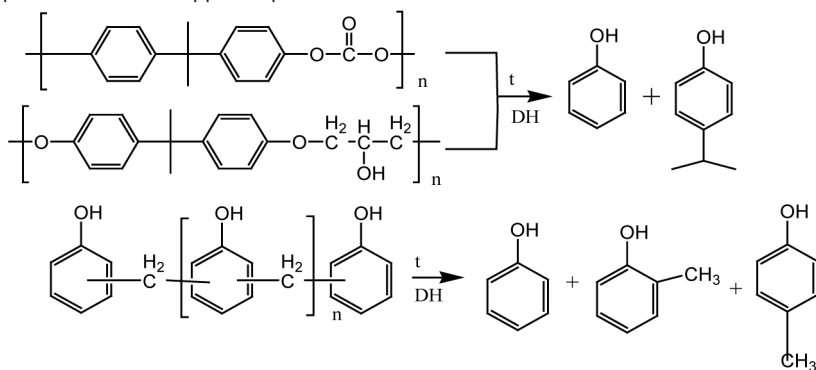
**Кабак А.С.,<sup>а</sup> Сафаров Л.Ф.,<sup>а,б</sup> Андрейков Е.И.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: cc@ios.uran.ru

<sup>б</sup>АО Восточный научно-исследовательский углехимический институт,  
620990, Екатеринбург, 8 марта, 14

Увеличение производства полимерных материалов требует разработки эффективных методов их утилизации. Термическая обработка полимеров, содержащих фенольные фрагменты, при температурах 320–420°C в среде каменноугольного пека позволяет разрушить структуру полимера и получить с высоким выходом фенольные продукты, преимущественно фенол и метилзамещенные фенолы из новолачной смолы, смесь фенола и *p*-изопропилфенола из эпоксидной смолы и поликарбоната.

Исследование механизма пиролиза полимеров в среде каменноугольного пека показало, что на первой стадии происходит термический разрыв слабых связей в молекуле полимера с образованием свободных радикалов, которые стабилизируются за счет переноса водорода от многоядерных ароматических соединений каменноугольного пека. Одновременно с этим в каменноугольном пеке протекают реакции дегидрогенизационной поликонденсации.



*DH донор водорода - многоядерные ароматические соединения каменноугольного пека*

Также обнаружено, что использование каменноугольного пека в качестве растворителя снижает температуру термической деструкции полимеров.

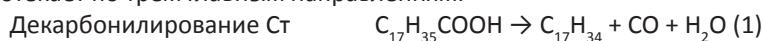
Таким образом, применение каменноугольного пека позволяет проводить процесс утилизации отходов полимеров, содержащих в своей структуре фенольные фрагменты, при атмосферном давлении с выделением фенолов виде жидких дистиллятных продуктов.

## КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСШИХ ОЛЕФИНОВ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

**Кацман Е.А., Беренблум А.С., Кузнецов П.С., Данюшевский В.Я.**

*Московский технологический университет,  
институт тонких химических технологий,  
119571, Москва, проспект Вернадского, 86, e-mail: katsman@aha.ru*

Селективное получение высших олефинов из возобновляемых ресурсов (жирных кислот и их триглицеридов) является актуальной проблемой<sup>1</sup>. Принципы создания эффективных катализаторов декарбонилирования впервые сформулированы нами на примере стеариновой кислоты (Ст) и катализатора  $Ni_3S_2$  (размер частиц  $4.7 \pm 0.7$  нм), нанесенного на  $Al_2O_3$  (Кат). Изучены химизм и кинетика деоксигенации Ст до гептадецена (Гц) на Кат при 325–350 °С в додекане. Построена кинетическая модель. Реакция протекает по трем главным направлениям:



Суммарный вклад (3) и других побочных стадий мал и почти не зависит от давления  $H_2$ . Метан и октадекан практически не образуются. Селективность образования Гц возрастает с увеличением давления  $H_2$  и концентрации Кат за счет уменьшения скорости олигомеризации. Это объясняется обрывом цепей радикальной олигомеризации олефина образующимися гидридами  $Ni^2$ . Без учета последнего адекватности кинетического описания достигнуть не удается.

Можно заключить, что высокая селективность сульфидного никелевого катализатора декарбонилирования Ст, в отличие от металлического, обуславливается низкой активностью в гидрогенизации Гц и высокой активностью в каталитическом ингибировании его олигомеризации.

### **Литература**

1. Berenblyum A.S., Danyushevsky V.Ya., Katsman E.A., Shamsiev R.S., Flid, V.R. *Petroleum Chemistry*, 2013, V. 53, 6, 362.
2. Bullock M.R. *A Journal of Critical Discussion of the Current Literature*, 1991, V. 12, 1, 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 15-03-02906 и 14-03-00105.

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АВТОБЕНЗИНОВ ЕВРО-5, 6

**Кириянов Д.И.,<sup>а</sup> Смоликов М.Д.,<sup>а,б</sup> Белопухов Е.А.,<sup>а</sup>  
Шкуренко В.А.,<sup>а</sup> Белый А.С.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,  
644040, Омск, Нефтезаводская, 54, e-mail: lsmt-omsk@yandex.ru*

<sup>б</sup>*Омский государственный технический университет,  
644050, Омск, проспект Мира, 11*

Дан краткий анализ современного состояния производства автобензина в мире и России, как одного из основных продуктов переработки нефти. Риформат – один из базовых компонентов в структуре автобензина, его доля, в среднем, составляет 35-40%. В связи с этим, совершенствование процесса каталитического риформинга является одним из основных направлений решения достижения качества автобензинов Евро-5 и 6.

Представлены основные показатели усовершенствованного процесса каталитического риформинга – «Экоформинг-2», который в сравнении с традиционным, обеспечивает увеличение октанового числа продукта до 100-102 ИМ, при этом содержание ароматических углеводородов в нем составляет 55-60% мас., в т.ч. бензола – менее 0,5% мас.

**Таблица 1.** Сравнительные показатели процессов переработки бензиновой фракции 85-180 °С.

| Показатели                     | Классический риформинг | Изомеризация C <sub>7</sub> + риформинг C <sub>8+</sub> | Риформинг CCR | Экоформинг™-2 |
|--------------------------------|------------------------|---------------------------------------------------------|---------------|---------------|
| ИОЧ                            | 95-97                  | 95-97                                                   | 100-102       | 100-102       |
| Выход C <sub>5+</sub> , % мас. | 86-88                  | 86-88                                                   | 88-90         | 85-87         |
| Выход H <sub>2</sub> , % мас.  | 2,3-2,5                | 1,8-2,2                                                 | 3,2-3,6       | 2,1-2,4       |
| Содержание ароматики, % мас.   | 63-65                  | 53-55                                                   | 70-75         | 55-60         |
| Бензол, % мас                  | 1,0-1,5                | < 0,5                                                   | 0,8-1,2       | < 0,3         |
| Длительность цикла, мес.       | 12-24                  | 12-24                                                   | не менее 24   | не менее 24   |

Условия: сырье – фракция 85-180 °С, П/Н/А – 60/30/10 % мас., Р = 1,5 (0,5 для CCR) МПа, ОСПС = 1,5 ч<sup>-1</sup>

В результате появляется возможность производства автобензинов АИ-95 на основе только двух компонентов – изомеризата (25-35 %) и риформата (65-75 %).

## СИНТЕЗ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ ИЗ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В УСЛОВИЯХ ТРЕХФАЗНОГО КАТАЛИЗА

**Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н., Ежова Н.Н., Яшина О.В.**

*Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 29, e-mail:nvk@ips.ac.ru*

В настоящее время с целью расширения сырьевой базы крупнотоннажного производства полимеров ведущие исследовательские центры мира, в том числе Российская Академия Наук (РАН), разрабатывают принципиально новые процессы, которые предусматривают производство олефинов на основе одноуглеродных молекул (природного газа-метана, окиси углерода, метанола). В этих инновационных гетерогенно-каталитических процессах используются цеолиты с размером пор 0,54-0,56 нм.

В последние годы для процессов на основе синтез-газа (таких как процесс Фишера-Тропша, синтеза метанола и диметилового эфира, синтеза высших спиртов) как наиболее перспективную рассматривают технологию с использованием трехфазной системы (slurry-реактор). Данная технология позволяет повысить производительность и рентабельность процесса, и избежать большей части недостатков известных процессов, а именно их многостадийность, высокий тепловой эффект процесса и существенную дезактивацию катализаторов. Однако примеры синтеза олефинов из диметилового эфира с использованием данной инновационной технологии не известны.

В slurry-реакторе тонкодисперсный гетерогенный катализатор диспергирован в инертной жидкости, и реакция реализуется в трехфазной проточной системе (газ-жидкость-твердый катализатор).

Для синтеза олефинов из ДМЭ в трехфазной системе были разработаны способы получения наноразмерных катализаторов на основе промышленных цеолитов типа MFI, а также способ приготовления высокодисперсных каталитических растворов на их основе.

С использованием комплекса физико-химических методов (РФА, ЯМР  $^{27}\text{Al}$  и  $^{29}\text{Si}$ , СЭМ, ИКС) получены их физико-химические характеристики.

Использование тонкодисперсных гетерогенных катализаторов позволило существенно снизить температуру реакции до 240 °С и значительно повысить селективность по пропилену в условиях трехфазной системы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФН, проект 15-13-00-104.

## ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ МЕТОДОМ ВЗРЫВНОГО АВТОГИДРОЛИЗА

Коньшин В.В.,<sup>а</sup> Афаньков А.Н.,<sup>а</sup> Беушева О.С.,<sup>а</sup> Скурыдин Ю.Г.,<sup>б</sup> Скурыдина Е.М.<sup>б</sup>

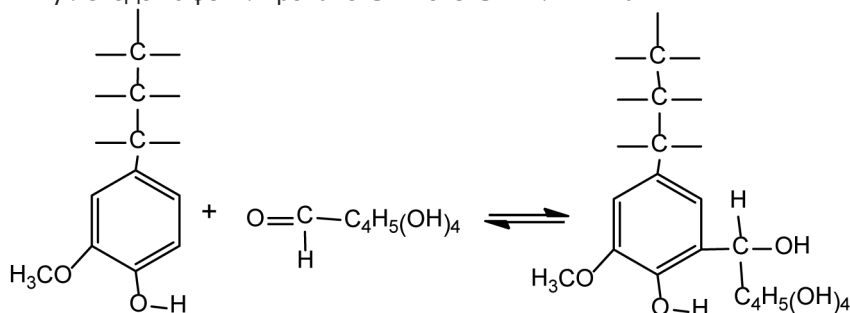
<sup>а</sup>Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,  
656038, Барнаул, проспект Ленина, 46, e-mail: [vadandral@mail.ru](mailto:vadandral@mail.ru)

<sup>б</sup>Алтайский государственный университет, 656049, Барнаул, проспект Ленина, 61

Одним из эффективных способов механохимической модификации растительного сырья является метод взрывного автогидролиза<sup>1</sup>. Получаемые материалы представляют собой смесь лигнина, целлюлозы, гемицеллюлоз и продуктов их деструкции. Наличие разнообразных групп (карбонильные, карбоксильные, спиртовые) позволяет в дальнейшем получать композиционные материалы различного назначения<sup>2,3</sup>.

В настоящем сообщении приводятся результаты обработки отходов растительного происхождения (солома злаковых, шелуха овса, лузга подсолнечника, зелень хвойных и т.д.), подвергнутых воздействию насыщенного водяного пара при давлении 1,01 – 2,03 МПа в течение 10 мин. Деструкция приводит к частичному растворению в воде деструктированных углеводов, урсонных кислот и части лигнина.

Горячее прессование модифицированных продуктов свидетельствует о взаимодействии углеводов с фенилпропановыми звеньями лигнина:



Установлено, что получаемые плитные материалы по основным характеристикам (прочностные свойства, водопоглощение и разбухание) не уступают традиционно изготовленным на основе ДСП и ДВП.

### Литература

1. Li J., Henriksson G., Gellerstedt G. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2005, **125**, 175.
2. Startsev O.V., Salin B.N., Skuridin Yu.G., Utemesov R.M., Nasonov A.D. *Wood Science and Technology*, 1999, **33**, 73.
3. Беушева О.С. Дис. канд. техн. наук, Барнаул, 2006, 129.

## СИНТЕЗ ФИШЕРА-ТРОПША В СЛАРРИ-РЕАКТОРЕ В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

**Куликова М.В., Дементьева О.С., Чудакова М.В., Хаджиев С.Н.**

*Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект 29, e-mail: m\_krylova@ips.ac.ru*

В настоящий момент наиболее перспективной технологической модификацией синтеза Фишера-Тропша считаются технологии с трехфазными сларри-реакторами.

В ИНХС РАН разработаны принципиально новые подходы к синтезу наноразмерных каталитических систем, активных в трехфазном синтезе Фишера-Тропша. Катализаторы (коллоидная система – парафин, железосодержащие частицы) готовят разложением солей активного компонента (раствор соли железа) и промоторов в расплавленном парафине П-2.

Методами атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии определено, что свежеприготовленный образец катализатора представляет собой дисперсию агломератов (средний размер - 41,2 нм) наноразмерных железосодержащих частиц (средний размер - 2 нм) в парафине. ИК-Фурье-спектроскопией выявлено, что при формировании высокодисперсной суспензии оксидов железа в парафине П-2 происходит скручивание парафинов вокруг наночастиц, за счет этого происходит стабилизация наноразмерных частиц. С помощью Мёссбауэрской спектроскопии и рентгенофазового анализа установлено, что формирование активной каталитической фазы ( $\text{Fe}_5\text{C}_2$ ) происходит уже на стадии предобработки катализатора монооксидом углерода. Окончательное формирование карбида Хегга происходит на стадии последующей обработки суспензии синтез-газом (смесью  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ ). Отличительной особенностью описанных железных нанокатализаторов является высокая температура синтеза (280-300°C), которая обуславливает довольно нетипичный для сларри-процесса состав продуктов синтеза: образование углеводородов с низким молекулярным весом (величина ШФ-альфа <0,8) с высоким содержанием олефинов (40-50%). Синтез осуществляется с большей производительностью по жидким углеводородам, которая может достигать при определенных условиях  $3\text{кгC}_{5+}/\text{кгFe}\cdot\text{ч}$ , что на порядок превышает аналогичные показатели промышленных катализаторов.



## MoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРООЧИСТКИ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ SiW<sub>n</sub>Mo<sub>12-n</sub> ГЕТЕРОПОЛИАНИОНОВ

Куликова М.С.,<sup>a</sup> Можаяев А.В.,<sup>a</sup> Никульшин П.А.,<sup>a</sup> Lamonier C.,<sup>b</sup> Lancelot C.,<sup>b</sup>  
Blanchard P.,<sup>b</sup> Brios V.,<sup>b</sup> Payen E.<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Самарский государственный технический университет,  
443100, Самара, Молодогвардейская, 244, e-mail: p.a.nikulshin@gmail.com

<sup>b</sup>Université Lille1, UMR 8181 CNRS, UCCS, Boulevard Langevin,  
59650 Villeneuve d'Ascq, France

<sup>c</sup>Synchrotron SOLEIL, L'orme des Merisiers, Gif-sur-Yvette, France

Целью работы стало исследование MoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов гидроочистки, полученных на основе смешанных гетерополикислот (ГПК) структуры Кеггина SiW<sub>n</sub>Mo<sub>12-n</sub> ГПК. Две смешанные ГПК (H<sub>4</sub>[SiW<sub>11</sub>Mo<sub>1</sub>O<sub>40</sub>] и H<sub>4</sub>[SiW<sub>9</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>40</sub>]) были синтезированы и охарактеризованы методами элементного анализа, полярографии, ИК- и КР-спектроскопии, СТА, РСА, EXAFS. Используя полученные соединения, были приготовлены биметаллические MoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы, исследованы их физико-химические (методами ПЭМ ВР, РФЭС, EXAFS) и каталитические свойства в реакциях гидрирования нафталина и гидродесульфуризации дибензотиофена.

Установлено, что катализатор на основе SiW<sub>9</sub>Mo<sub>3</sub> ГПК обладал наибольшей активностью по сравнению с моно- и биметаллическими аналогами, полученными с использованием индивидуальных SiW<sub>12</sub> ГПК и SiMo<sub>12</sub> ГПК при одинаковом содержании Мо и W.



Рисунок 1. Частоты оборотов (10<sup>-4</sup> с<sup>-1</sup>) в ГИД нафталина на реберных центрах

Сделан вывод об образовании смешанной активной фазы MoWS<sub>2</sub>, ребра которой представляют собой смешанные Мо-W центры (часть атомов вольфрама замещена на Мо), что объясняет сверхвысокую активность полученных катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-0184516.

## БЫСТРЫЙ ПИРОЛИЗ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Луговой Ю.В., Чалов К.В., Сульман Э.М., Сульман М.Г.,  
Косивцов Ю.Ю., Степачёва А.А.

*Тверской государственный технический университет,  
170026, Тверь, набережная А. Никитина, 22, e-mail: science@science.tver.ru*

Растительные углеродсодержащие отходы сельскохозяйственных отраслей производства растительных масел и растительных волокон по массе превышают выход конечных продуктов в 1,5-2 раза<sup>1</sup>. Поэтому разработка эффективной технологии переработки сельскохозяйственных отходов растительного происхождения необходима для стимулирования развития отраслей сельского хозяйства. Перспективным направлением переработки сельскохозяйственных отходов является быстрый пиролиз, позволяющий снизить уровень образования отходов и вовлечь отходы производства в генерацию тепловой и электрической энергии. Преимуществами использования быстрого пиролиза является высокая эффективность процесса за счет его свободной оптимизации под различные виды перерабатываемого сырья, а также низкий уровень протекания вторичных процессов, что обеспечивает высокое качество получаемых газообразных, жидких и твердых конечных продуктов.

В настоящей работе для исследования были выбраны такие образцы сельскохозяйственных отходов растительного происхождения как костра льна, лузга семян подсолнечника и скорлупа орехов фундука. Исследование процесса быстрого пиролиза проводилось в интервале от 450 до 650 °С. Время нахождения сырья в зоне нагрева реактора составляло от 1 до 10 секунд. Газообразные продукты подвергались термokatалитической очистки от смол.

По результатам экспериментов были определены оптимальные условия проведения процесса быстрого пиролиза углеродсодержащих отходов растительного происхождения: оптимальная влажность сырья составляла менее 10% (масс.); температура 600 °С; время нахождения сырья в зоне нагрева 3 с; размер частиц сырья  $d \sim 1$  мм. Наибольшую активность в процессе термодеструкции смол газообразных продуктов быстрого пиролиза показал катализатор Co-ZSM-5.

### **Литература**

1. Serrano-Ruiz J.C.; Dumesic J.A. *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 83.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект RFMEFI57414X0075) и РФФИ (15-08-01752).

## ГИДРООЧИСТКА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ НА NiWS КАТАЛИЗАТОРАХ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ И МЕЗОПОРИСТЫХ НОСИТЕЛЕЙ

**Минаев П.П., Никульшин П.А., Пимерзин А.А.**

*Самарский государственный технический университет,  
443100, Самара, Молодогвардейская, 244, e-mail: pavelpminaev@gmail.com*

Глубокая гидроочистка вакуумных дистиллятов осложнена высоким содержанием сернистых соединений, а также наличием ПАУ и азотсодержащих ингибиторов. Ухудшение качества сырья перерабатываемого на установках гидроочистки вакуумного газойля вследствие необходимости переработки тяжелых сернистых нефтей, приводит к ужесточению технологического режима установок. Глубокая гидроочистка такого сырья возможна за счет использования современного катализатора, обладающего высокой каталитической активностью и стабильностью. Получение такого катализатора возможно за счет использования более эффективного носителя.

Целью настоящей работы было исследование гидроочистки вакуумного газойля на NiWS катализаторах, полученных с использованием гетерополисоединений и мезопористых  $Al_2O_3$  носителей.

Была синтезирована серия носителей  $Al_2O_3$  различной структуры. Для синтеза использовали методы: пептизация промышленного порошка гидроксида алюминия; осаждение гидроксида алюминия из раствора нитрата алюминия аммиаком; гидролиз вторичного бутаоксида алюминия. Полученные носители исследовались методами низкотемпературной адсорбции азота и ПЭМ ВР.

На основе полученных носителей были синтезированы образцы NiWS катализаторов. В качестве предшественников активной фазы использовались фосфорвольфрамовая гетерополикислота, гидрокарбонат никеля и лимонная кислота. Полученные катализаторы были исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, ПЭМ ВР и РФЭС. Каталитические свойства исследовались в процессе гидроочистки вакуумного газойля в условиях проточной установки с микрореактором.

Использование широкопористого носителя позволило провести глубокую гидроочистку вакуумного газойля до остаточного содержания серы менее 500 ppm при 360 °С, давлении водорода 5 МПа, ОСПС 1.0 ч<sup>-1</sup> и  $H_2$ /сырье 800 нл/л.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-00809 мол\_а.

## ПРОИЗВОДСТВО МАЛОТОННАЖНЫХ ПРОДУКТОВ КАК РЕЗУЛЬТАТ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ИСКОПАЕМОГО И ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО УГЛЕРОДНОГО СЫРЬЯ

**Пай З.П., Пармон В.Н.**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 5, e-mail: zpai@catalysis.ru*

Геополитическая ситуация последних лет выявила высокую степень зависимости многих сегментов экономики России от импортной продукции. Базовые отрасли промышленности, в т.ч. и ОПК, используют широкий спектр химической продукции, получаемой на основе глубоких технологических переделов и тонкого органического синтеза.

Аналитики Института проблем глобализации считают, что сложившаяся в России ситуация обусловлена несколькими факторами, к числу которых относится приватизация химических предприятий крупными сырьевыми компаниями. В результате приоритетными стали производства продукции низкой степени переработки - низких переделов, обеспечивающих быструю финансовую отдачу<sup>1</sup>.

В Институте катализа СО РАН имеется опыт разработки технологий получения малотоннажных продуктов органической химии: органических кислот и их производных, ряда ароматических соединений, ускорителей вулканизации резин, пластификаторов и различных добавок для получения специальных композиций, клеев, полимеров и других материалов с заданными свойствами<sup>2</sup>. Разработка новых каталитических способов синтеза органических соединений осуществляется с применением катализаторов последнего поколения: в частности  $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ , где  $Q^+$  – органический катион<sup>3</sup>, 0.5%Pd/Сибунит, цеолит H-BETA и др.

Внедрение технологий осуществляется на производственных площадях ВФ ИК СО РАН. При организации производств применяется комплексный подход с использованием гибких химико-технологических схем (ХТС), а также микрореакторных технологий.

### **Литература**

1. Помазанов В., Ашпина О. *The Chemical Journal*, 2012, **1-2**, 50.
2. Громова А. *The Chemical Journal*, 2013, **12**, 36.
3. Пай З.П. // *Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ»*, 2014, Самара, 232.
4. Pai Z.P., Kochubey D.I., Berdnikova P.V., Kanazhevskiy V.V., Prikhod'ko I.Yu., Chesalov Y.A. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2010, V. 332, **1-2**, P. 122.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН и ФАНО России (проект V.44.2.8).

**ВЫСОКОАКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ  
СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ VIII ГРУППЫ, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ В  
ПОРАХ МЕЗОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРОВ  
В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO<sub>2</sub>**

**Паренaго О.П.,<sup>а</sup> Караханов Э.А.,<sup>б</sup> Максимов А.Л.,<sup>б</sup> Тимашев П.С.,<sup>в</sup> Баграташвили  
В.Н.,<sup>в</sup> Лажко А.Э.,<sup>в</sup> »<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Институт нефтехимического синтеза имени А.В.Топчиева РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект 29, e-mail: parenago@ips.ac.ru

<sup>б</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3

<sup>в</sup>Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН,  
142092, Троицк, Пионерская, 2

Импregnацией сшитых полимерных сеток (фенол-формальдегидный полимер, полиамидоаминный дендример) соединениями металлов VIII группы (Rh[AcAc]<sub>3</sub>[CO] и Pd[CF<sub>3</sub>COO]<sub>2</sub>) с последующим восстановлением этих соединений водородом синтезированы новые типы наноразмерных катализаторов гидрирования ненасыщенных углеводородов. Показано, что полученные катализаторы проявляют исключительно высокую активность в гидрировании модельных субстратов. Так, например, удельная каталитическая активность родийсодержащих катализаторов (TOF) в гидрировании октена-1 или стирола превышает  $1 \times 10^6$  час<sup>-1</sup>. Методом ТЭМ установлено, что средний размер частиц металлического родия составляет около 1 нм, при этом имеется очень узкое распределение по размерам.

В случае палладийсодержащих катализаторов при гидрировании модельных сопряженных диенов и алкинов (2,5-диметил-2,4-гексадиен, фенилацетилен) значения TOF составляли в среднем  $\sim 350000$  час<sup>-1</sup>. В этом случае для диена имело место селективное протекание реакции гидрирования, при конверсии свыше 95% селективность по выходу олефинов составляла 98% и выше. Реакция гидрирования диена на палладийсодержащих катализаторах сопровождалась процессом позиционной изомеризации образующихся терминальных олефинов в продукты с внутренней двойной связью.

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ВЫСОКОАКТИВНЫХ СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Пимерзин А.А., Никульшин П.А., Томина Н.Н.

*Самарский государственный технический университет,  
443100, Самара, Молодогвардейская, 244, e-mail: pimerzin@sstu.smr.ru*

В ближайшие годы самыми крупнотоннажными процессами нефтепереработки продолжают оставаться гидрогенизационные технологии (гидроочистка, гидрокрекинг) и роль этих процессов будет возрастать в связи с ужесточением норм на содержание серы в моторных топливах, а также с постоянным ростом глубины переработки нефти и вовлечением нетрадиционных углеводородных ресурсов в переработку. Данные технологии являются каталитическими, и в их основе лежат катализаторы на основе сульфидов металлов переменной валентности.

В докладе представлены результаты исследований и разработок сульфидных катализаторов и процессов гидроочистки различного углеводородного сырья, проводимых на кафедре химической технологии переработки нефти и газа Самарского государственного технического университета.

Развиваемые научные подходы к направленному синтезу наноразмерной сульфидной активной фазы, понимание природы полифункциональности работы активных центров и изучение способов управления селективностью сульфидных катализаторов, а также систематические исследования механизмов формирования активной фазы (генезиса)  $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})\text{S}$  позволили разработать:

- катализаторы и технологии глубокой гидроочистки прямогонных и смесевых дизельных фракций для получения дизельных топлив с ультранизким содержанием серы, отвечающих требованиям классов 4 и 5 Технического регламента РФ;
- катализаторы и технологии селективной гидроочистки бензина каталитического крекинга, обеспечивающие сохранение октанового числа при получении компонента товарного бензина с ультранизким содержанием серы;
- катализаторы и технологии глубокой гидроочистки вакуумного газойля и масляных фракций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение 14.577.21.0152 (Уникальный идентификатор RFMEFI57714X0152).

## ГАЗОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ МОТОРНОГО ТОПЛИВА ПОД ДЕЙСТВИЕМ УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

**Пономарев А.В., Метревели А.К., Чулков В.Н., Блуденко А.В.**

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: [ponomarev@ipc.rssi.ru](mailto:ponomarev@ipc.rssi.ru)*

Ионизирующее излучение изменяет состав углеводородов и в недрах Земли, и в космосе. Соответственно, изучение их радиолиза содействует пониманию и предвидению природной изменчивости углерода и поиску рациональных путей синтеза полезных веществ. Топливная энергетика, по-прежнему, основывается на углеводородах. Вместе с тем, новые источники сырья, такие как сланцевая нефть, природный битум, газогидраты, шахтный газ и другие, приходят на нефтегазовый рынок. Синтез Фишера-Тропша, быстрый пиролиз биомассы, конверсия липидов и т.д., внедряются в практику, как альтернативные методы получения углеводородов. Соответственно, поиск инновационных эффективных путей утилизации углеводородов становится весьма актуальным.

В частности, утилизация алканов на труднодоступных нефтяных месторождениях рассматривается как весьма насущная задача. Она касается, например, связывания попутного нефтяного газа и деструкции продуктов депарафинизации нефти или тяжелых восков, получаемых в процессах Фишера-Тропша. Желательные продукты в обоих случаях - жидкие углеводороды, совместимые с нефтью. Ранее такие разные задачи рассматривались отдельно. В частности, связывание газа возможно путем электронно-лучевой GTL-конверсии<sup>1</sup>. В свою очередь, радиационно-термический крекинг<sup>2</sup> пригоден для утилизации тяжелых парафинов.

Метод высокотемпературной конверсии смесей метана и восков рассматривается в настоящей работе в качестве единого решения обеих задач. Метод дает одновременное превращение газа и воска в моторное топливо (бензин и дизельное топливо) под действием ускоренных электронов в циркуляционном режиме. Он отличается высокой управляемостью, умеренными давлениями и температурами, безотходностью и высоким качеством продукта.

### ***Литература***

1. Ponomarev A.V. *Radiat. Phys. Chem.*, 2009, **78**, 48.
2. Woods, R.J., Pikaev, A.K. *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing*, Wiley-Interscience. New York, 1994.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках соглашения № 14.607.21.0109 (RFMEF160714X0109) о предоставлении субсидии.

## РАЗЛОЖЕНИЕ МЕТАНА В УСЛОВИЯХ РЕЗИСТИВНОГО НАГРЕВА ФЕХРАЛЯ: ВЛИЯНИЕ ГАЗА РАЗБАВИТЕЛЯ НА МОРФОЛОГИЮ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Райская Е.А., Лавренев А.В., Лихолобов В.А.**

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040, Омск,  
Нефтезаводская, 54, e-mail: kanewa@rambler.ru*

Большое внимание в последнее десятилетие привлекают к себе новые типы углеродных материалов (УМ), которые обладают волокнистой или нитевидной морфологией. В зависимости от условий проведения процессов синтеза углеродных волокон (УВ) удастся в широких пределах варьировать как их морфологию, так и функциональные свойства<sup>1-2</sup>.

В данной работе представлен способ синтеза углеродных волокон в ходе разложения метана на фехралеовом катализаторе при прямом нагреве катализатора электрическим током. При этом получены данные о влиянии природы газа-разбавителя (аргон, азот, гелий) при нагреве катализатора постоянным или переменным током до температуры 1100 °С.

Показано, что при прочих равных условиях, (температура, время, концентрация) на накопление УМ на поверхности фехралевого катализатора существенное влияние оказывает как природа инертного газа, так и нагрев постоянным или переменным током.

При нагреве переменным током максимальный выход УМ достигается для смеси метан-аргон, а минимальный – для смеси метан-гелий. При замене переменного тока на постоянный максимальный выход УМ достигается для смеси метан-азот, а минимальный в среде метан-аргон.

По данным сканирующей электронной микроскопии, полученный углерод представляет собой расходящиеся перпендикулярно поверхности катализатора волокна, близкие по форме к цилиндрическим, но имеющие неровную внешнюю поверхность. За счет варьирования условий пиролиза метана могут быть получены УМ как минимум трех морфологических видов: индивидуальные нити с неровной внешней поверхностью, рыхлые «губки» и углеродные образования необычной одуванчиковой формы.

### ***Литература:***

1. Крестинин А.В., Раевский А.В., Кислов М.Б и др. *Кинетика и катализ*, 2008, Т. 49, **1**, 74.
2. Раков Э.Г., Аношкин И.В., Нгуен Чан Хунг и др. *Химическая технология*, 2007, Т. 8, **10**, 446.



## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-КАРЕНА И ЛИМОНЕНА В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Сидоренко А.Ю., Сеньков Г.М., Утенкова Д.Б., Агабеков В.Е.

*Институт химии новых материалов НАН Беларуси,  
220141, Минск, Беларусь, Ф. Скорины, 36, e-mail: mixa@ichnm.basnet.by*

Основными компонентами живичного скипидара являются  $\alpha$ -пинен и 3-карен. Лимонен является одним из продуктов каталитической изомеризации  $\alpha$ -пинена, а также производится в промышленном масштабе из апельсинового масла. В присутствии кислотных катализаторов превращение 3-карена и лимонена протекает с образованием *п*-цимола, смеси ментенов и ментадиенов<sup>1,2,3</sup>.

В качестве катализаторов для превращения 3-карена и лимонена были использованы природные алюмосиликаты – иллит и глауконит, модифицированные соляной кислотой при температурах от 30 до 100°C. Удельная поверхность и количество удаляемых обменных и каркасных катионов алюмосиликатов увеличивается с ростом температуры их обработки. Максимальная конверсия 3-карена (98,9 %) и лимонена (99,1 %) наблюдается в присутствии катализатора, модифицированного при 90°C. Более высокая температура обработки приводит к значительной деструкции каркаса алюмосиликатов и уменьшению их активности.

Основными продуктами превращения 3-карена (конверсия 85,0%) являются *п*- и *м*-ментадиены (37,9 мас. %) на иллите и смесь *п*- и *м*-цимолов (33,2 мас.%) в присутствии глауконита. Образование ментадиенов со скелетом *п*- и *м*-ментана происходит при раскрытии циклопропанового кольца 3-карена.

Изомеризация лимонена (степень превращения 99,0 %) на иллите протекает с образованием преимущественно ментадиенов (49,7 мас. %), а на глауконите основным продуктом является *п*-цимол (53,2 мас. %). Преобладание *п*-цимола можно, по-видимому, объясняется значительным содержанием катионов  $\text{Fe}^{2+/3+}$  в его кристаллической структуре (13,7 мас. %), которые могут катализировать реакцию диспропорционирования ментадиенов.

Таким образом, кислотно-модифицированный глауконит является эффективным катализатором превращения 3-карена и лимонена в цимол.

### **Литература**

1. Agabekov V.E., Sen'kov G.M., Sidorenko A.Yu., Nguyen Dinh Tuyen, Vu Anh Tuan. *Catalysis in Industry*, 2011, **4**, 319.
2. Chuiko V.A., Vyglazov O.G. *Russian Chemical Reviews*, 2003, Т. 72, **1**, 49.
3. Shimazu K., Hattori H., Tanabe K. *Journal of Catalysis*, 1977, **48**, 302.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТРИАЛКИЛСУЛЬФИНИЕВЫХ ТИОСОЛЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕНАНЕСЕННОГО Ni-W-S КАТАЛИЗАТОРА ГИДРОДЕАРОМАТИЗАЦИИ *IN SITU*

Сизова И.А.,<sup>а</sup> Максимов А.Л.,<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup>Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 29, e-mail: [isizova@ips.ac.ru](mailto:isizova@ips.ac.ru)

<sup>б</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3

Благодаря исключительной устойчивости к действиям каталитических ядов сульфиды переходных металлов, главным образом сульфиды вольфрама и молибдена, промотированные кобальтом или никелем, широко используют в реакциях гидроочистки. Использование традиционных сульфидных Co(Ni)-Mo(W) катализаторов, нанесенных на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , перестало удовлетворять современным мировым потребностям. В связи с этим получил развитие новый подход к синтезу катализаторов – отказ от применения носителей и формирование наноразмерных частиц катализатора непосредственно в углеводородном сырье (*in situ*). В качестве прекурсора для получения наноразмерных сульфидных катализаторов обычно используют тиосоли. Разложение тиосолей *in situ* в реакционной среде позволяет обеспечить высокое содержание серы в конечном сульфидном катализаторе, а также способствует получению стабильных высокодисперсных частиц.

В работе впервые получен никель-тиовольфрамат трифенилсульфония  $[\text{TFS}]_2\text{Ni}(\text{WS}_4)_2$ , который был использован в качестве прекурсора для получения Ni-W сульфидного катализатора гидродеароматизации. Указанная соль была получена по оригинальной методике путем осаждения ее из водного раствора тиовольфрамата аммония и нитрата никеля. Синтез наноразмерного сульфидного катализатора был проведен разложением прекурсора *in situ* в растворе углеводородного сырья.

Каталитические свойства полученного материала были исследованы в реакторе периодического действия в диапазоне температур 350-380 °С и давлении водорода 5,0 МПа. В качестве модельного сырья использовали 10%-ные растворы нафталина и ряда метил-, диметил- и триметилзамещенных нафталинов в н-гексадекане. Также была исследована каталитическая активность полученных Ni-W-S частиц в реакциях превращения дибензотиофена и 4-метилдибензотиофена.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, соглашение 15-13-00123.

## КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

**Смоликов М.Д.<sup>а,б</sup> Кирьянов Д.И.<sup>а</sup>, Белый А.С.<sup>а,б</sup>**

*<sup>а</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040, Омск, Нефтезаводская, 54 <sup>б</sup>Омский государственный технический университет, 644050, Омск, проспект Мира, 11, smolikov@ihcp.ru*

В настоящее время в России существенно отстает выпуск современных автомобильных бензинов с ИОЧ 95 пунктов и выше. Ни один НПЗ России не имеет технической возможности производить весь товарный бензин с ИОЧ=95. По этой причине было приостановлено требование Технического регламента к товарным бензинам классов 4-5 соответствовать по октановому числу показателю 95 пунктов (не менее)<sup>1</sup>. Тем не менее, остаются в силе жесткие требования к качеству автомобильных бензинов (по содержанию ароматических углеводородов и отдельно по содержанию бензола)<sup>2</sup>.

Качественные показатели товарных бензинов можно улучшить внедрением в существующие заводские технологии, такие как изомеризация прямогонной фракции  $nk \div 70$  °C и риформинг фракции  $100 \div 180$  °C, новых технологий – изомеризации прямогонной фракции  $70 \div 100$  °C (гептановая фракция); гидроизомеризации бензолсодержащей фракции ( $nk \div 85$  °C) риформата; селективного гидрокрекинга *n*-парафиновых углеводородов в риформинг-бензине.

В работе рассмотрены новые катализаторы и новые процессы для получения высокооктановых компонентов бензинов, удовлетворяющих требованиям технического регламента. Интегрирование процессов получения высокооктановых, экологических компонентов бензинов в общую технологическую цепочку дает возможность существенно поднять октановое число бензинового фонда и обеспечить выпуск в обращение экологически чистых товарных бензинов с ИОЧ 95 пунктов.

### ***Литература***

1. Постановление правительства РФ от 07.09.2011 г. «О внесении изменений в технический регламент».
2. Постановление Правительства РФ от 27.02.2008 г. №118 «Об утверждении технического регламента «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту».

## АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА В ГРАФЕНОВЫХ НАНОСТРУКТУРАХ И НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ДЕЦЕНА-1 ЭТИМ ВОДОРОДОМ

Солдатов А.П.

*Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 29, e-mail: [Soldatov@ips.ac.ru](mailto:Soldatov@ips.ac.ru)*

Работа посвящена созданию наноразмерных мембранных реакторов нового поколения. В этих реакторах впервые реакции гидрирования проводятся в порах керамических мембран с использованием активного водорода, предварительно адсорбированного моно- и полислойных ориентированных углеродных нанотрубках из графенов (ОУНТГ), сформированных на внутренней поверхности пор.

Методом термогравиметрического анализа (ТГА), совмещенного с масс-спектрометрическим анализом, впервые, идентифицирована адсорбция водорода (АВ) в ОУНТГ и графеновых наноструктурах (ГНС), сформированных на цеолитах ЦВМ и ЦВН. Установлено, что его десорбция при атмосферном давлении происходит при  $\sim 175^\circ\text{C}$  для ОУНТГ и  $250$  и  $450^\circ\text{C}$  для цеолитов. Таким образом, адсорбция  $\text{H}_2$  в ГНС протекает по двум механизмам, включая хемосорбцию. Впервые проведено количественное определение АВ в ОУНТГ и ГНС. Их насыщение проводили при первоначальном давлении водорода  $10\text{--}13$  МПа. Установлено, что АВ составляет  $27,2\text{--}30,7$   $\text{см}^3/\text{г}$  для ОУНТГ,  $69,8\text{--}73,2$   $\text{см}^3/\text{г}$  для ГНС, сформированных на ЦВМ и  $63,2\text{--}66,7$   $\text{см}^3/\text{г}$  для ГНС на ЦВН.

Для проведения реакции гидрирования были приготовлены образцы мембран с  $D_{\text{пор}} = 50$  и  $90$  нм, в порах которых синтезировали ОУНТГ и насыщали их водородом. Затем поры мембран заполняли деценом-1. Реакцию проводили при температуре  $250\text{--}350^\circ\text{C}$ , давлении азота  $6,0$  МПа, времени выдержки  $2,0\text{--}20,0$  ч, без катализатора. Результаты в табл. 1. Изучена кинетика реакции и определена энергия активации- $94,5$  кДж/моль.

**Таблица 1.** Некаталитическое гидрирование децена-1

| № | T, °C | $\tau$ , ч | P, МПа<br>$\text{N}_2$ | Декан в исх.<br>децено-1, % | Декан после<br>р-ции, % | Повышение сод.<br>декана, % |
|---|-------|------------|------------------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| 1 | 350   | 3,5        | 6,0                    | $0,36 \pm 0,03$             | $1,50 \pm 0,05$         | $1,14 \pm 0,05$             |
| 2 | 350   | 9,5        | 6,0                    | $0,34 \pm 0,01$             | $2,09 \pm 0,02$         | $1,75 \pm 0,02$             |
| 4 | 300   | 10,0       | 6,0                    | $0,35 \pm 0,01$             | $0,78 \pm 0,01$         | $0,43 \pm 0,01$             |
| 5 | 300   | 14,0       | 6,0                    | $0,35 \pm 0,01$             | $0,88 \pm 0,01$         | $0,53 \pm 0,01$             |
| 6 | 250   | 20,0       | 6,0                    | $0,39 \pm 0,01$             | $0,50 \pm 0,01$         | $0,11 \pm 0,01$             |

## НОВЫЙ ПРОЦЕСС КОНВЕРСИИ СОСНОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ В ВАНИЛИН, ГЛЮКОЗУ И ЭТАНОЛ

**Тарабанько В.Е.,<sup>а</sup> Кайгородов К.Л.,<sup>а</sup> Скиба Е.А.,<sup>б</sup> Челбина Ю.В.,<sup>а</sup> Байбакова О.В.<sup>б</sup>**

*<sup>а</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН,  
660036, Красноярск, Академгородок, 50/24, e-mail: veta@icct.ru*

*<sup>б</sup>Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,  
659322, Бийск, Социалистическая, 1*

Современные процессы получения ванилина, этанола и других продуктов из лигноцеллюлозного сырья обычно проводят в три стадии: щелочная делигнификация, гидролиз целлюлозы и окисление щелочного лигнина. Такой подход ведет к двукратному сокращению выхода ванилина по сравнению с окислением нативных лигнинов.

Показана возможность переработки сосновой древесины в ванилин (до 18 масс. % в расчете на лигнин) и целлюлозу (84-93 % от исходной) одноступенчатым каталитическим окислением кислородом с последующим ферментативным гидролизом полученного лигноцеллюлозного материала (ЛЦМ) в глюкозу (выход редуцирующих веществ до 70 % от теоретического).

Установлена корреляция между степенью конверсии целлюлозы и содержанием лигнина в получаемом при окислении древесины лигноцеллюлозном материале (рис. 1).

Полученные результаты демонстрируют возможность реализации эффективного двухступенчатого процесса переработки древесины в ванилин и глюкозу с последующей ее конверсией в биоэтанол.

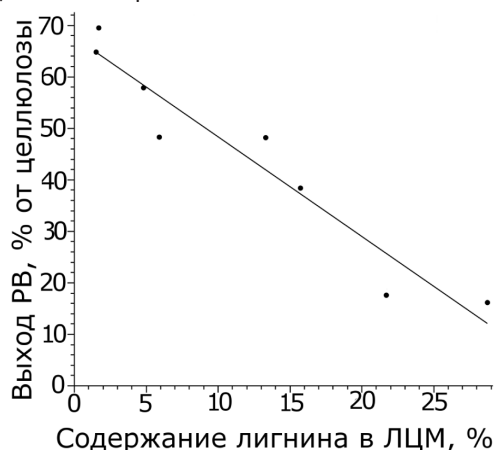


**Рисунок 1.** Корреляция между выходом редуцирующих сахаров в процессе ферментативного гидролиза и содержанием лигнина в гидролизуемых образцах ЛЦМ. Образцы для гидролиза получены одноступенчатым окислением древесины в ванилин и ЛЦМ.

## ПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДМИНЕРАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ИЗ САПРОПЕЛЯ, И КАТАЛИЗАТОРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

**Терехова Е.Н., Лавренев А.В., Кривонос О.И.**

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,  
644040, Омск, Нефтезаводская, 54, e-mail: m.lena.n@mail.ru*

На сегодняшний день интенсивно развиваются направления по переработке сапропелей – донных отложений пресноводных водоемов, содержащих до 90 % органического вещества и спектр микро- и макроэлементов. Сапропели рассматриваются в качестве перспективного сырья для получения пористых углерод-минеральных материалов (УММ), используемых в качестве фильтров, адсорбентов, носителей для катализаторов<sup>1,2,3</sup>, а возможность регулирования свойств и текстурных характеристик путем химического воздействия на исходные сапропели или на УММ значительно расширяет диапазон их применения.

В данной работе были применены следующие виды обработок: термообработка исходных сапропелей, щелочной и кислотный гидролиз нативных сапропелей с последующим получением УММ, а также кислотная, щелочная обработки и обработка перегретым водяным паром УММ.

Показано, что предварительная обработка сапропелей увеличивает долю макро- и микропор в УММ, при этом суммарный объем пор в УММ увеличивается только при щелочном гидролизе.

В случае термообработанных образцов наибольшее влияние оказывают водяной пар и кислотная обработка, позволяя увеличить долю микропор, при незначительном снижении макропор, и удельную площадь поверхности.

Оценка активности синтезированных на основе углерод-минеральных носителей кобальт-молибденовых катализаторов в модельных реакциях гидропревращения 2,4-дибензотиофена и  $\alpha$ -метилнафталина позволяет предполагать перспективность их использования в процессе гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья.

### ***Литература***

1. Адеева Л.Н., Коваленко Т.А., Кривонос О.И., Плаксин Г.В. 1 Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» МИССФМ–2009, 2009, Новосибирск, 317.
2. Adeeva L.N., Kovalenko T.A. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, Т. 85. 4, 557.
3. Коваленко Т.А., Адеева Л.Н. *Бутлеровские сообщения*, 2013, Т. 33, 1, 104.

Работа выполнена в рамках программ РАН V.46.2.9.

## О СПИНОВОЙ ПРИРОДЕ СИСТЕМЫ НЕФТЬ-ГАЗ-ВОДА-ПОРОДА

**Унгер Ф.Г.,<sup>а,в</sup> Цыро Л.В.,<sup>а</sup> Санников Ф.Ф.,<sup>б</sup> Унгер А.Ф.,<sup>а</sup> Унгер М.Ф.,<sup>г</sup> А.В. Гумбин<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
634050, Томск, проспект Ленина, 36, e-mail: felix.unger@yandex.ru

<sup>б</sup>Компания «Дальтехимпорт», 690001, Владивосток, Светланская, 55Б

<sup>в</sup>ДальНИИС, 690049, Владивосток, Бородинская, 14

<sup>г</sup>Католический Университет Нотр-Дам, Соединенные Штаты Америки

Сложные нефтеподобные системы всегда состоят из широкого набора всевозможных бозонов и фермионов, и практически без исключения существуют в условиях гравитации, различных давлений и температур. Системы, генерирующие нефть, невозможно рассматривать без роли воды, а также роли окружающих сред – вмещающие породы, газы. Условия существования этих систем, находящихся почти всегда, или, по крайней мере, некоторое время, в сверхкритических условиях температур и давлений, привели к экспериментальным фактам, а затем и к пониманию, что возникновение нефтеподобных объектов связано не столько с осадочным материалом, сколько с глубинными ретроградными процессами, предсказанными еще Д.И. Менделеевым, и развитыми идейно и расчетами В.Ф. Линецкого и Э.Б. Чекалюка. Данные 8 юрских нефтей Томской области показали, что температуры образования основной массы этих нефтяных систем лежат в диапазонах от 1000 °С, а не в области пластовых температур. На этом фоне любопытна роль воды. Одна ее часть, глубинная, отчетливо предстает в связи с ее наполненностью солями жесткости. Кроме того, становится прозрачной мысль, что идея о «скором исчерпании нефти» не более, как фикция, основанная на заблуждениях об источнике формирования нефти. Состав попутных газов нефтей изучен достаточно хорошо. Можно делать некоторые выводы о типах реакций в глубинных химических резервуарах, продуцирующих нефть. Эти реакции в сверхкритических условиях, протекающие по спиновому механизму, возможно изучать только в случае учета этого спинового механизма. Для этого нужно ни много, ни мало, а правильный взаимный учет зарядовых и спиновых реакций в этом наборе проблем.

Практически все горные породы являются концентратом молекул с неспаренными электронами, иногда практически 100%. Это согласуется не только со спиновой природой нефти, но и вещества Земли вообще, что подтверждается тем, что многие горные породы содержат кратное количество неспаренных электронов. Эксперименты показывают их содержание, превышающее число Авогадро, в большом количестве пород.

## ПРЕВРАЩЕНИЕ КАШПИРСКОГО ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА В ПОТОКЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

**Федяева О.Н.,<sup>а</sup> Антипенко В.Р.<sup>б</sup> Востриков А.А.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,  
630090, Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева, 1, e-mail: fedyaeva@itp.nsc.ru

<sup>б</sup>Институт химии нефти СО РАН, 634055, Томск, проспект Академический, 4

Интерес к вовлечению горючих сланцев в топливную энергетику и нефтехимический синтез и использование для этих целей сверхкритической воды (СКВ:  $T > 374^\circ\text{C}$ ,  $P > 22.1$  МПа) вызваны, с одной стороны, высоким нефтегенерационным потенциалом сланцев, с другой, способностью СКВ растворять неполярные органические вещества и газы<sup>1</sup>.

В докладе представлены результаты<sup>2</sup> исследования превращения высокосернистого Кашпирского горючего сланца (брутто-формула  $\text{CH}_{1.48}\text{N}_{0.01}\text{S}_{0.10}\text{O}_{0.24}$ ) в потоке водяного пара и СКВ при равномерном увеличении температуры от 300 до 550 °C. Получены температурные зависимости выхода летучих и жидких продуктов. Суммарный выход летучих и жидких продуктов и остатка конверсии составляет соответственно 404.8, 383.8 и 543.0 мг/г. Максимальный выход летучих продуктов, в составе которых преобладают  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ , зарегистрирован при 300–360°C. Высокий выход этих веществ объясняется протеканием окислительно-восстановительных реакций органического вещества и минеральных компонентов сланца с водой. По балансу атомов серы установлено, что степень десульфуризации сланца за счет удаления серы в составе  $\text{H}_2\text{S}$  составляет 64% мас.

Максимальный выход жидких продуктов наблюдается при 360–390°C, при этом доля масел в них увеличивается от 57 до 78% с увеличением температуры. С помощью ИК и ПМР спектроскопии групповых компонентов жидких продуктов установлено, что структурно-химические параметры смол и асфальтенов, в отличие от масел, слабо изменяются при увеличении температуры.

Рассмотрены перспективы использования СКВ для конверсии Кашпирского сланца с целью получения ценных S-содержащих продуктов.

### Литература

1. Галкин А.А., Лунин В.В. *Успехи химии*, 2005, Т. 74, 1, 24.
2. Fedyaeva O.N., Antipenko V.R., Dubov D.Y., Dubov D.Y., Kruglyakova T.V., Vostrikov A.A. *J. Supercritical Fluids*, 2016, **109**, 157.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 14-19-00801.



## ЭФФЕКТ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ В ИХ ВИХРЕВОМ ДВИЖЕНИИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Фещенко Ю.В.

ООО «НПО ЭТН-Циклон», 634050, Томск, Максима Горького, 32, e-mail: jwf60@mail.ru

При эксплуатации нефтеперерабатывающих установок циклонного типа был обнаружен эффект возникновения химических реакций в керосиновых и бензиновых фракциях при вихревом течении парогазовой смеси в газодинамических циклонах. Данный факт подтверждается приведёнными данными исследований индивидуальных составов насыщенных и ароматических углеводородов бензиновых и дизельных фракций методом хромато-масс-спектрометрии.

Для понимания процессов движения углеводородных газов в газодинамическом циклоне была построена математическая модель движения реальных газов в циклоне. Поскольку полученное качественное описание процесса вихревого движения газовой струи в циклоне совпадает с известными эффектами вихревой трубы Ранка, то полученную модель движения реальных газов можно взять за основу для понимания причин возникновения химических реакций при вихревом течении углеводородных газов. Рассматривая поступающую в циклон парогазовую смесь как химически активную среду, и применяя принцип Ле-Шателье можно обоснованно получить качественные и количественные характеристики химических реакций крекинга и синтеза углеводородов при вихревом течении.

Делаются выводы о фундаментальности обнаруженного эффекта для любых газов, поскольку энергетический выигрыш при конверсии углеводородных молекул в компенсации сдвигов химического равновесия, как было показано, даёт выигрыш от 80 до 98%, а природа всегда идёт по энергетически выгодному пути, то этот эффект очевидно должен присутствовать в вихревых движениях любых химически активных газов. Для наименования описанного эффекта при вихревом движении газов предложен термин **вихревая энтальпийная конверсия газов (ВЭКГ)**, по аналогии с каталитической конверсией нефтяных углеводородов, т.е. их трансформации при их каталитической обработке в паровой фазе на катализаторах.

Предлагаются направления технологических применений обнаруженного эффекта, обосновываются абиогенная теория происхождения нефти на Земле и предположения о формировании органики в Солнечной системе.

## НЕТРАДИЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПАВ В ТЕХНОЛОГИЯХ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ

Шипилов А.И., Крутихин Е.В., Меньшиков И.А.

АО «Полиэкс», 614101, Пермь, Закамская, 2в, e-mail: ais@polyex.perm.ru

Для регулирования фазовых и энергетических взаимодействий в технологиях добычи и подготовки нефти давно и плодотворно применяются различные типы поверхностно-активных веществ (ПАВ). Традиционно используются следующие свойства ПАВ: эффективное снижение межфазного натяжения на границе нефть – вода, моющие и солюбилизирующие свойства растворов ПАВ, эмульгирующие и деэмульгирующие свойства.

Однако, в последнее время все большее внимание стали привлекать новые направления применения ПАВ, основанные на их структурно-реологических свойствах. Такие ПАВы при растворении образуют мицеллярные растворы, обладающие способностью к легкой трансформации сферических мицелл в палочкообразные и обратно, и поэтому способны придавать и в широких пределах изменять вязкоупругие (ВУ) свойства водно-минеральных сред.

Приводятся результаты лабораторных исследований вязкостных характеристик ряда реагентов на основе ПАВ в минеральных растворах, кислотных составах и их смесях. Обсуждаются основные зависимости изменения вязкоупругих свойств от химической природы и структуры ПАВ, концентрации минеральной основы, кислотности, температуры, наличия некоторых технологических примесей.

Рассматриваются перспективные направления использования ВУ ПАВ в ряде важнейших технологий нефтедобычи: при кислотных обработках скважин, в качестве основы технологических жидкостей для глушения, гидроразрыва пласта и др.

Анализируются результаты физического моделирования (фильтрационные опыты) взаимодействия кислотных составов, содержащих ВУ ПАВ с карбонатным коллектором. Обсуждаются сравнительные результаты остаточной проводимости пропантной упаковки при использовании жидкости пропантоносителя на основе гуара и ВУ ПАВ при проведении гидроразрыва пласта. Оцениваются граничные условия эффективно-го применения реагентов по каждому из направлений.

## ВЛИЯНИЕ ВАНАДИЛПОРФИРИНОВ В СОСТАВЕ СМОЛ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ К ОСАЖДЕНИЮ АСФАЛЬТЕНОВ

**Якубов М.Р., Абилова Г.Р., Синяшин К.О., Милордов Д.В., Тазеева Э.Г., Якубова С.Г., Борисов Д.Н., Грязнов П.И., Миронов Н.А., Борисова Ю.Ю.**

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН,  
420088, Казань, акад. Арбузова, 8, e-mail: yakubovmr@mail.ru*

В последние годы в результате многолетних испытаний в пилотных проектах различными компаниями подтверждена перспективность использования углеводородного растворителя для повышения эффективности добычи тяжелой нефти. Одним из негативных факторов при закачке в пласт растворителей на основе легких алканов является осаждение асфальтенов и снижение проницаемости, что не позволяет обеспечить стабильность нефтедобычи.<sup>1</sup> Возможными способами предотвращения осаждения асфальтенов является использование добавок ароматических растворителей (ксилолы) или применение природных (нефтяные смолы) и синтетических (нонилфенол) амфифильных стабилизаторов в смеси с закачиваемым растворителем.<sup>2</sup>

В результате проведенных нами работ выявлено, что использование концентратов ванадилпорфиринов в композиции с нефтяными смолами является перспективной альтернативой таким дорогостоящим синтетическим добавкам как нонилфенол.

Показана возможность более эффективного извлечения ванадилпорфиринов из тяжелого нефтяного сырья методом осадительной экстракции, особенно при использовании N,N-диметилформамида. Анализ спектров поглощения и данных масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ) полученных экстрактов показал в основном наличие этио- и дезоксофиллоэритроэтиопорфиринов, причем доля последних не превышает 25%.

### **Литература**

1. Pathak V., Babadagli T., Edmunds N., John I. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 2013, **52**, 4, 289.
2. Al-Sahhaf T.A., Fahim M.A., Elkilani A.S. *Fluid Phase Equilibria*, 2006, **231**, 125.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ, проект 15-13-00139.



# **СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

## ЦИНК-КОБАЛЬТ ОКСИДНАЯ СИСТЕМА КАК КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА В ВОДОРОД

**Абузерли Ф.З., Багиев В.Л.**

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, АЗ-1010, Баку, Азербайджан, Азадлыг, 20, e-mail: vagif\_bagiev@yahoo.com*

Одним из интересных методов получения водорода является реакция паровой конверсии этанола. Высокую активность в реакции паровой конверсии этанола проявляют катализаторы на основе кобальта. В настоящей работе нами изучены активности бинарных цинк-кобальт оксидных катализаторов различного состава в реакции паровой конверсии этанола в водород.

Продуктами реакции паровой конверсии этанола на цинк-кобальт оксидных катализаторах являются водород, углекислый газ, этилен, ацетальдегид, ацетон, монооксид углерода и метан. При низких температурах основными продуктами реакции являются ацетон и уксусный альдегид, в то время как при температурах выше 400 °С направление реакции меняется в сторону образования водорода, монооксида углерода и метана.

Реакция паровой конверсии этанола на изученных катализаторах начинается при температуре 200°С. С ростом температуры реакции выходы водорода и монооксида углерода возрастают, в то время как выходы метана, ацетона и ацетальдегида проходят через максимум. Наибольший выход водорода на изученных катализаторах достигает 70%. Выходы же побочных продуктов монооксида углерода и метана не превышают 28%. Конверсия этанола на цинк-кобальт оксидных катализаторах достигает до 95%.

Проведенные нами исследования показали, что на активность цинк-кобальт оксидных катализаторов оказывает влияние также и атомное отношение цинка к кобальту. Проведенные исследования по влиянию атомного отношения цинка к кобальту на реакцию парового превращения этанола в водород показали, что в реакции образования водорода наибольшую активность проявляют образцы состава  $Zn:Co=2:8$  и  $Zn:Co=9:1$ , причем это сильнее проявляется при низких температурах. По-видимому, это обусловлено тем что эти катализаторы представляют собой твердые растворы в то время как другие образцы являются механической смесью оксидов цинка и кобальта. Выходы же монооксида углерода и метана практически слабо зависят от атомного отношения цинка к кобальту.

Таким образом можно сказать, что цинк-кобальт оксидные катализаторы проявляют высокую активность в реакции паровой конверсии этанола в водород при незначительном количестве побочных продуктов.

**ЗАЖИГАНИЕ БУРОГО УГЛЯ ИМПУЛЬСАМИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

**Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Ковалев Р.Ю., Крафт Я.В.,  
Звеков А.А., Исмагилов З.Р., Заостровский А.Н.**

*Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,  
Институт углехимии и химического материаловедения,  
650000, Кемерово, проспект Советский, 18, e-mail: ndr999@gmail.com*

Одним из главных факторов пожароопасности в угольных шахтах является воспламенение угольной пыли<sup>1</sup>. Суммарный процесс горения угля условно делят на четыре этапа<sup>2,3</sup>: 1. прогрев до воспламенения летучих веществ; 2. горение летучих веществ летучих в газовом объеме; 3. прогрев коксового остатка до воспламенения; 4. выгорание коксового остатка.

Применение лазерных импульсов для зажигания углей в сочетании с методами регистрации свечения с временным разрешением позволяет разделить во времени воспламенение одного или нескольких летучих веществ, а также зажигания коксового остатка при вариации энергии лазерных импульсов. В настоящей работе изучены пороги воспламенения летучих веществ и коксового остатка бурого угля Кайчакского месторождения, а также кинетики свечения пламени летучих веществ и горения коксового остатка.

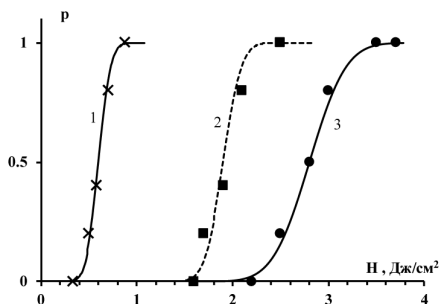


**Рисунок 1.** Вероятностные кривые зажигания бурого угля.

Показано (рис. 1), что воспламенение летучих веществ наблюдается в микросекундном ( $H_{cr}=0.6$  Дж/см<sup>2</sup>, кривая 1) и миллисекундном временном интервале ( $H_{cr}=1.9$  Дж/см<sup>2</sup>, кривая 2). Горение коксового остатка происходит во временном интервале 30–100 мс ( $H_{cr}=2.8$  Дж/см<sup>2</sup>, кривая 3).

Таким образом, наиболее пожароопасным является выделение легковоспламеняемых летучих веществ, имеющих низкие пороги зажигания.

**Литература**

1. Колесниченко А.Е., Артемьев В.Б., Колесниченко Е.А. и др. *Уголь*, 2016, **2**, 50.
2. Бабий В.И., Попова И.Ф. *Инженерно-физический журнал*, 1971, **21**, 3. 411.
3. Делягин Г.Н. *Физика горения и взрыва*, 1983, **4**, 113.

## УДАЛЕНИЕ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭКСТРАКЦИЕЙ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

**Акопян А.В., Кардашев С.В., Рахманов Э.В., Есева Е.А., Анисимов А.В.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: arvchem@yandex.ru*

Расширение сырьевой базы для производства моторных топлив и сырья для нефтехимии делает необходимым вовлечение в переработку нетрадиционных источников углеводородного сырья, таких как горючие сланцы<sup>1,2</sup>. В работе использовали образец сланцевой нефти, полученной термической экстракцией органического вещества из сланцевой породы в сверхкритических условиях толуолом. Обессеривание толуольного экстракта проводили в присутствии каталитической окислительной системы, состоящей из соли переходного металла, кислоты ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , трифторуксусная кислота) и 50% водного раствора пероксида водорода.

**Таблица 1.** Окислительное обессеривание сланцевой нефти. Условия реакции: температура 20°C, молярное соотношение молибден:сера:кислота:пероксид водорода = 1:100:100:300, экстрагент ДМФА:вода = 4:1 (об.). Исходное содержание серы 980 ppm.

| Добавка                 | Остаточное содержание серы, ppm | Степень удаления серы, % |
|-------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| Серная кислота          | 660                             | 33                       |
| Метансульфокислота      | 640                             | 35                       |
| Ортофосфорная кислота   | 680                             | 31                       |
| Трифторуксусная кислота | 550                             | 44                       |

В присутствии трифторуксусной кислоты обеспечивается удаление 44% общей серы из углеводородной фракции. Остающиеся сернистые соединения могут представлять собой конденсированные серосодержащие гетероциклические соединения, имеющие фрагменты тиофена, которые, как известно, обладают низкой способностью к окислению. Такое предварительное обессеривание может облегчить дальнейшую переработку углеводородного сырья, получаемого из горючего сланца.

### **Литература**

1. Olukcu N., Yanik J., Saglam M. J. *of Analytic. Appl. Pyrolysis*, 2002, V. 64, 1, 29.
2. Lewan M.D., Spiro B., Illich H. *Philos Trans. R. Soc. London*, 1985, **315**, 123.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг.", мероприятие 1.3. Соглашение о предоставлении субсидии № 14.607.21.0051. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60714X0051.



## АКТИВНОСТЬ МОЛИБДЕН-ВАНАДИЙ-ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА В УКСУСНУЮ КИСЛОТУ

Алиева М.И., Багиев В.Л.

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,  
АЗ-1010, Баку, Азербайджан, Азадлыг, 20, e-mail: vagif\_bagiev@yahoo.com*

Из периодической литературы известно, что в реакции окисления бутиленов в уксусную кислоту высокую активность проявляют молибденооксидные катализаторы. Поэтому в данной работе нами изучены активности бинарных молибден-ванадий катализаторов различного состава в реакции окисления пропилена в уксусную кислоту.

Каталитическую активность синтезированных образцов изучали на проточной установке с трубчатым реактором в интервале температур 150-450°C и при объемной скорости подачи сырья равной 1200ч<sup>-1</sup>. Проведенные исследования показали, что, продуктами реакции окисления пропилена являются, ацетон, уксусная кислота, углекислый газ и в небольших количествах ацетальдегид. Процесс окисления пропилена на всех изученных катализаторах начинается с температуры 150°C, при которой образуется, в основном, ацетон и уксусная кислота. Дальнейшее повышение температуры приводит к образованию и остальных продуктов реакции. Установлено, что повышение температуры приводит к увеличению выхода углекислого газа в то время как выходы ацетона и ацетальдегида проходят через максимум. Выход основного продукта реакции уксусной кислоты также проходит через максимум с ростом температуры реакции.

Проведенные нами исследования показали, что активность молибден-ванадий оксидных катализаторов сильно зависит от соотношения элементов, входящих в состав катализатора. Так с ростом содержания молибдена в составе бинарного катализатора, конверсия пропилена и выход уксусной кислоты изменяются симбатно и имеют вид с двумя максимумами на катализаторах Mo:V=1:9 и Mo:V=6:4. Конверсия пропилена и выход уксусной кислоты достигают соответственно 30% и 22.6%. Также установлено, что с увеличением содержания молибдена в составе катализатора выходы ацетальдегида и ацетона мало изменяются и не превышают 0.4%. Выход же углекислого газа медленно снижается с ростом содержания молибдена в составе катализатора.

На основании полученных результатов можно сказать, что высокую активность и селективность в реакции окисления пропилена в уксусную кислоту проявляют катализаторы с преобладанием одного из оксидов.

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ KCoMoS-КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОЙ ГИДРООЧИСТКИ МОДЕЛЬНОГО БЕНЗИНА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

**Анашкин Ю.В., Ишутенко Д.И., Никульшин П.А.**

*Самарский государственный технический университет, 443100, Самара,  
Молодогвардейская, 244, e-mail: yu.anashkin@gmail.com*

Целью данной работы является изучение влияния природы носителя на активность и селективность KCoMoS-катализаторов селективной гидроочистки бензинов каталитического крекинга (БКК).

Был синтезирован ряд катализаторов методом пропитки по влагоемкости различных носителей ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и SBA-15) с варьированием поверхностной концентрации молибдена. В качестве прекурсоров были использованы  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , цитрат кобальта и гидроксид калия в качестве модификатора. Образцы подвергали сушке при 110 °С в течение 5 ч с последующим сульфидированием.

Физико-химические характеристики катализаторов исследовали следующими методами: низкотемпературная адсорбция азота, КР-спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, термопрограммируемое восстановление и термопрограммируемая десорбция аммиака.

Каталитические характеристики полученных катализаторов исследовали в гидроочистке на модельном сырье, содержащем 1000 ppm серы, 36 % масс. *n*-гексена-1 и *n*-гептан в качестве растворителя. Каталитические испытания были проведены в неподвижном слое на микрокаталитической установке при следующих условиях: давление  $\text{H}_2$  1.5-3.0 МПа,  $T = 220\text{-}340$  °С с шагом 20 °С, ОСПС 2,5-5 ч<sup>-1</sup>, кратность циркуляции водород:сырье – 100 нл/л. Для катализаторов определяли ГДС и ГИД, а также ГДС/ГИД селективность.

Установлено, что природа используемого носителя играет одну из ключевых ролей в формировании высокоактивной и селективной активной фазы. Определено влияние используемого носителя на активность катализаторов гидроочистки модельного БКК.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 15-33-20511.

## СОСТАВ «СВЯЗАННЫХ» СОЕДИНЕНИЙ В МАСЛАХ НЕФТЕЙ И ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИХ ХИМИЧЕСКОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

**Антипенко В.Р.,<sup>а</sup> Баканова О.С.,<sup>а</sup> Меленевский В.Н.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Институт химии нефти СО РАН,

634055, Томск, проспект Академический, 4, e-mail: avr@ipc.tsc.ru

<sup>б</sup>Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,  
630090, Новосибирск, проспект акад. Коптюга, 3

Информация о составе масел тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов, большинство из которых являются биodeградируемыми, необходима для выявления путей их генезиса, решения проблем их добычи, транспортировки, переработки и рационального использования.

Методами ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии и газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС) проведен сравнительный анализ структурно-группового и молекулярного состава углеводородных и гетероорганических соединений следующих образцов: 1) масла ряда нефтей и природных битумов (мальта, асфальт, асфальтит); 2) продукты селективной химической деструкции C–O и C–S связи в эфирных и сульфидных мостиках, связывающих структурные фрагменты в компонентах масел нефтей и природных битумов; 3) продукты двухступенчатого «on-line» флэш-пиролиза масел (300, 600 °C, 15 с), при котором происходит термическая деструкция S–S, C–S, C–O и C–C связей;

Полученные результаты свидетельствуют о том, что использование селективных химических реакций для разрыва сульфидных и эфирных мостиков в компонентах масел, а также термической деструкции компонентов масел нефтей и природных битумов в условиях двухступенчатого флэш-пиролиза в сочетании с ГХ-МС-анализом летучих продуктов в режиме «on-line» позволяет получить дополнительную информацию о составе нефтяных масел, которая недоступна при их прямом ГХ-МС-анализе. В частности, установлено, что такие типы соединений, как алканы, алкилциклогексаны, хейлантаны, гопаны, алкилтриметилбензолы, нафталины, фенантрены, бензотиофены, дибензотиофены присутствуют в изученных маслах не только в молекулярной форме, но и в виде химически связанных структурных фрагментов в составе сложных высокомолекулярных компонентов.

## ГЕТЕРООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ВЫСОКОПАРАФИНИСТЫХ НЕФТЯХ И АСПО

Аюрова А.М., Герасимова Н.Н.

Институт химии нефти СО РАН  
634055, Томск, проспект Академический, 4, e-mail: dm@ipc.tsc.ru

Неуклонный рост добычи нефтей, характеризующихся высоким содержанием парафиновых углеводородов и смолисто-асфальтеновых компонентов, стимулирует развитие исследований, направленных на создание эффективных способов борьбы с асфальтосмолопарафиновыми отложениями (АСПО), образующимися при добыче и транспорте нефтесодержащих систем. Важным этапом таких исследований является изучение химической природы гетероорганических соединений (ГАС) высокопарафинистых нефтей. Концентрируясь в смолах, ГАС могут участвовать в различных взаимодействиях с компонентами нефти и тем самым оказывать влияние на формирование состава АСПО.

В докладе представлены результаты сравнительного изучения состава и распределения азот-, серу- и кислородсодержащих соединений в высокопарафинистых нефтях и образующихся в них органических отложениях.

Для выделения ГАС использовали методы осаждения, экстракции и жидкостно-адсорбционной хроматографии на импрегнированных сорбентах<sup>1,2</sup>. Состав полученных концентратов ГАС охарактеризован методами структурно-группового анализа и хромато-масс-спектрометрии. Установлено сходство качественного состава гетероциклических ароматических азотистых оснований и сернистых соединений и карбоновых кислот в высокопарафинистых и типичных мало- и среднепарафинистых нефтях. Особенностью ГАС высокопарафинистых нефтей является преобладание среди них структур с сильно развитым алкильным замещением. Органические отложения концентрируют в своем составе азотистые основания и карбоновые кислоты. Обогащение АСПО этими соединениями происходит, главным образом, за счет участия в формировании осадков высокомолекулярных наиболее алкилированных структур.

### **Литература**

1. Воронова О.С., Герасимова Н.Н., Цой Л.А., Сагаченко Т.А., Бейко О.А. *Нефтехимия*, 1987, V. 27, 4, 447.
2. Герасимова Н.Н., Коваленко Е.Ю., Сергун В.П., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. *Нефтехимия*, 2005, V. 45, 4, 243.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub> С МЕТИЛ-(2Z)-2,4,4-ТРИХЛОР-3-МЕТОКСИБУТ-2-ЕНОАТОМ

**Биглова Ю.Н.,<sup>а</sup> Торосян С.А.,<sup>б</sup> Егоров В.А.,<sup>б</sup> Мустафин А.Г.,<sup>а</sup> Мифтахов М.С.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Башкирский государственный университет,  
450074, Уфа, 3. Валиди, 32, e-mail: bn.yulya@mail.ru

<sup>б</sup>Уфимский институт химии РАН, 450054, Уфа, проспект Октября, 71

Синтез функционализированных производных фуллерена – важное направление в поиске перспективных соединений и материалов для фармации и оптоэлектроники.

С целью расширения числа возможных циклопропанирующих агентов с активированной  $\text{CHCl}_2$ -группой, в данной работе мы изучили реакцию циклопропанирования  $\text{C}_{60}$  сполна и ортогонально функционализированным блоком **1** (схема 1). Взаимодействием метил-(2Z)-2,4,4-трихлор-3-метокси-2-бутеноата **1** с фуллереном в условиях реакции Бингеля–Хирша получен и охарактеризован 1-хлор-1-[[[(Z)-2-метоксикарбонил-1-метокси-2-хлорэтен-1-ил]-1,2-метано]-1,2-дигидро- $\text{C}_{60}$ ]-фуллерен **2**.

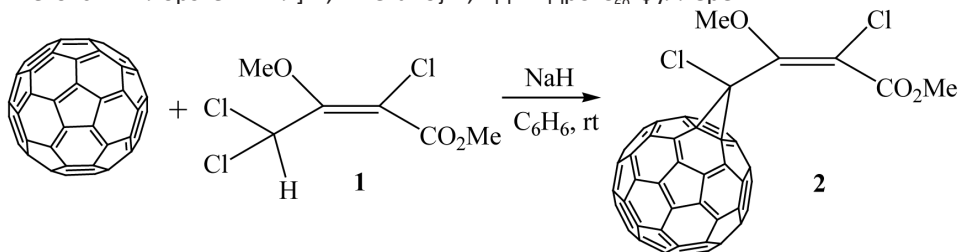


**Схема 1**

Донорная и акцепторная части синтезированного соединения эффективно конъюгированы кросс-сопряжением, что представляет интерес и в качестве спейсера при создании донорно-акцепторного типа малых молекул с участием фуллеренов **3 a, b** (схема 2).

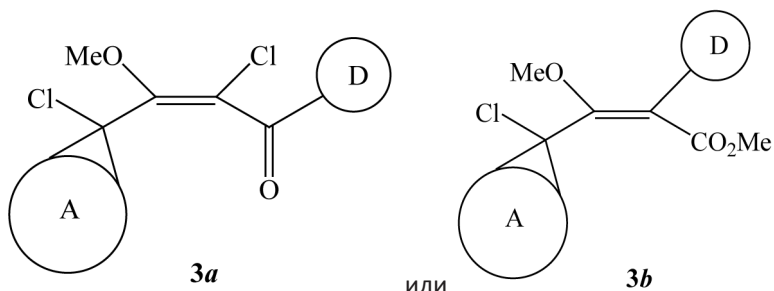


**Схема 2**

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-02-97 008.

## ВЗРЫВНОЙ АВТОГИДРОЛИЗ КАК МЕТОД ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И ИЗУЧЕНИЯ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ КЛЕТОЧНОЙ СТЕНКИ ДРЕВЕСИНЫ

Боголицын К.Г.,<sup>а,б</sup> Гусакова М.А.,<sup>а</sup> Красикова А.А.,<sup>а</sup> Чухчин Д.Г.,<sup>б</sup>  
Зубов И.Н.,<sup>а</sup> Хвиюзов С.С.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт экологических проблем Севера УрО РАН,  
163000, Архангельск, наб. Северной Двины, 23, e-mail: ann.krasikova@gmail.com

<sup>б</sup>Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,  
163002, Архангельск, набережная Северной Двины, 17

Создание и усовершенствование технологий комплексной химической переработки растительного сырья должно основываться на проведении фундаментальных исследований происходящих процессов, для изучения которых необходимо внедрение новых подходов и методов. В качестве такого подхода может выступать термохимическая активация взрывным автогидролизом. Данная технология находит широкое применение в промышленности, однако, взрывной автогидролиз (АГ) может выступать не только как способ комплексной переработки древесины, но и как метод более глубокого изучения и понимания морфологического строения древесного вещества. Термохимическая активация лигноуглеводного комплекса древесины в процессе обработки АГ происходит за счет нарушения термодинамического равновесия системы и связана с направленным разрушением эфирных и Н-связей в лигноуглеводном комплексе и повышением подвижности лабильных комплексов биополимеров. В ходе проведенных исследований выявлена стабильность спиралевидных структур микрофибрилл целлюлозы слоя S2 и высокая подвижность лигнина межклеточного пространства.

Таким образом, целью данной работы является применение АГ в качестве метода воздействия на термодинамическое равновесие древесной матрицы и повышения гетерогенности системы, а физико-химической модели строения и самоорганизации древесного вещества<sup>1,2</sup> - как научного подхода для изучения особенностей ультрамикростроения и надмолекулярной структуры древесной матрицы хвойных. Обоснование с научных позиций процессов, происходящих при автогидролизе, будет способствовать созданию фундаментальных основ многостадийных технологий комплексной химической переработки древесины.

### Литература

1. Bogolitsyn K.G., Zubov I.N., Gusakova M.A., Krasikova A.A., et al. *Planta*, 2015, V. 241, 5, 1231.
2. Боголицын К.Г., Лунин В.В., Косяков Д.С. и др.; Физическая химия лигнина. - М.: Академкнига, 2010. - 492с.

## КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ РЕАКЦИЙ КАТАЛИЗИРОВАННОГО ПЕРОКСИДНОГО ОКИСЛЕНИЯ НЕФТЯНЫХ СУЛЬФИДОВ

**Борисов И.М.,<sup>а</sup> Газизова З.Ш.,<sup>а</sup> Файзрахманов И.С.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>*Башкирский государственный педагогический университет им. М.Акуллы, 450000, Уфа, ул. Октябрьской революции, 3а, e-mail: BorisovIM@yandex.ru*

<sup>б</sup>*Башкирский государственный университет, 450000, Уфа, ул. Заки Валиди, 32*

Нефтяные сульфиды снижают качество нефти. Одним из рациональных путей очистки нефти является окисление сульфидов до сульфоксидов, которые применяются в производстве ингибиторов асфальто-смолисто-парафиновых отложений в трубопроводах, как экстрагенты металлов. Они часто выполняют роль терапевтического агента в антиязвенных, антибактериальных, противогрибковых и антиатеросклеротических препаратах. В настоящей работе изучены кинетические закономерности и предложены кинетические модели, описывающие механизм катализированного (соединения шестивалентных молибдена, вольфрама и хрома) пероксидного окисления нефтяных сульфидов.

В реакционных системах «нефтяные сульфиды + пероксид водорода + катализатор» окислитель сульфидов образуется при взаимодействии пероксида водорода с катализатором. Каталитические циклы при пероксидном окислении сульфидов реализуются с участием образующихся окислителей.

Механизм катализированного пероксидного окисления нефтяных сульфидов как совокупность элементарных стадий зависит, прежде всего, от природы катализатора и поэтому не представляется возможным предложить единый механизм процесса. Так, при использовании в качестве катализатора  $\text{CrO}_3$  в реакционной системе, содержащей также нефтяные сульфиды и пероксид водорода, реализуются два каталитических цикла за счет образования двух окислителей ( $\text{H}_2\text{CrO}_5$  и  $\text{H}_2\text{CrO}_6$ ). В случае применения смешанной каталитической системы кинетическая модель реакции также определяется природой используемых катализаторов: в смеси  $\text{H}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{WO}_4$  каждый катализатор независимо осуществляет свой каталитический цикл, а в случае смеси  $\text{H}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3$  проявляется сопряженный характер каталитического действия.

Работа выполнена в рамках базовой части Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации в области фундаментальных исследований.

## ПЕНТАГОНАЛЬНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЧАСТИЦЫ И КРИСТАЛЛЫ С ВЫСОКОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ: ТЕХНОЛОГИЯ ВЫРАЩИВАНИЯ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

**Викарчук А.А.,<sup>а</sup> Грызунова Н.Н.,<sup>а</sup> Грызунов А.М.,<sup>а</sup> Бекин В.В.,<sup>а</sup> Романов А.Е.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>Тольяттинский государственный университет,  
445667, Тольятти, Белорусская, 14, e-mail: fti@tltsu.ru

<sup>б</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
197101, Санкт-Петербург, Политехническая, 26

Металлические частицы и кристаллы, имеющие оси симметрии пятого порядка, обладают уникальными физико-химическими свойствами и представляют большой научный и практический интерес. В данной работе исследуются икосаэдрические малые частицы (ИМЧ) и дефектные микрокристаллы в виде пентагональных пирамид, выращенные методом электроосаждения металла из растворов электролитов.

Пентагональные микрообъекты на основе ГЦК-металлов (медь, никель, серебро) имеют специфическую огранку и необычную структуру, содержат двойниковые границы и высокоэнергетические дефекты дисклинационного типа, обладают огромной (порядка  $0,001\text{Г}/\text{м}^3$  где  $G$  – модуль упругости металла) запасенной в объеме упругой энергии в виде дефектов структуры и полей напряжения от них. В процессе роста частицы кристаллов или последующей их термообработки часть упругой объемной энергии трансформируются в поверхностную. В частности, при отжиге ИМЧ их удельная поверхность увеличивается на 3-4 порядка.

В работе показано, что каталитическая активность пентагональных металлических микрочастиц и кристаллов определяется не только их удельной поверхностью, но и сильно зависит от типа дефектов кристаллического строения, наличия в них дальнотью действующих полей напряжения, огранки и особенностей морфологии поверхности. Теоретически обоснована и экспериментально доказана возможность использования ИМЧ и дефектных кристаллов в качестве эффективных цельнометаллических катализаторов промышленного и экологического назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, постановление № 220, в ФГБОУ ВПО "Тольяттинский государственный университет", договор 14.B25.31.0011.



## ГАЗИФИКАЦИЯ И ГОРЕНИЕ БУРОГО УГЛЯ В ПОТОКЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ВОДОКИСЛОРОДНОГО ФЛЮИДА

**Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Сокол М.Я., Федяева О.Н.**

*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,  
630090, Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева, 1, e-mail: vostrikov@itp.nsc.ru*

Исследованы сопряженные процессы газификации, гомогенного и гетерогенно-го горения бурого угля в потоке сверхкритической воды (СКВ) и СКВ/O<sub>2</sub> флюида при изобарических условиях (30 МПа) и градиенте температуры вдоль оси реактора (400–600°C). Уголь подавался в вертикально расположенный трубчатый реактор в составе водоугольной суспензии, стабилизированной крахмалом. Экспериментальный стенд, методики измерения выхода и состава продуктов, а также тепловыделения при горении описаны в работах<sup>1,2</sup>. Установлено, что при сжигании части угля (при недостатке O<sub>2</sub>) за счет выделения тепла увеличивается выход жидких и летучих продуктов, обогащенных водородом. Высокий выход H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> является результатом, прежде всего, гетерогенных реакций многочастичного взаимодействия углерода с водой. Каталитическое действие воды на скорость горения угля в СКВ/O<sub>2</sub> флюиде определяется участием воды в газификации угля и более высокой скоростью гомогенного горения, чем гетерогенного<sup>3,4</sup>.

В избытке O<sub>2</sub> реализовано полное сгорание угля. При этом тепловое напряжение реакционного объема составляет ≈1,0 МВт/м<sup>3</sup>. Показано, что тепловые затраты на реализацию процесса от внешних источников частично или полностью компенсируются тепловыделением при гомогенном и гетерогенном горении, сопряженном с газификацией угля.

На основе полученных данных в докладе обоснованы экономические и экологические преимущества частичного и полного сжигания низкосортных топлив непосредственно в теплоносителе (воде) с целью получения более высококалорийного топлива, тепловой и электрической энергии.

### **Литература**

1. Vostrikov A.A., Shishkin A.V., Sokol M.Ya., Dubov D.Yu., Fedyaeva O.N. J. *Supercritical Fluids*, 2016, **107**, 707.
  2. Vostrikov A.A., Dubov D.Yu., Sokol M.Ya., Shishkin A.V., Fedyaeva O.N. J. *Engineering Thermophysics*, 2016, V. 25, **1**, In Press.
  3. Востриков А.А., Псаров С.А., Дубов Д.Ю., Сокол М.Я., Федяева О.Н. *Сверхкритические флюиды: теория и практика*, 2008, Т. 3, **4**, 83.
  4. Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Псаров С.А., Сокол М.Я. *Физика горения и взрыва*, 2008, Т. 44, **2**, 23.
- Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 14-19-00801.

## БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Ni-Mo СУЛЬФИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ Al-HMS В ГИДРОКРЕКИНГЕ ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ.

**Вутолкина А.В.,<sup>а</sup> Занина А.В.,<sup>а</sup> Махмутов Д.Ф.,<sup>а</sup> Максимов А.Л.,<sup>б</sup> Караханов Э.А.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: annavutolkina@mail.ru

<sup>б</sup>Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 29

Гидрокрекинг – один из экономически эффективных, гибких и наиболее углубляющих нефтепереработку процессов, направленный на производство гидроочищенных бензиновых фракций, товарных керосинов, дизельных топлив, а также сжиженных газов<sup>1,2</sup>.

Перспективными компонентами катализаторов гидрокрекинга являются мезопористые алюмосиликаты типа Al-HMS – крупнопористые аналоги цеолитов. Они характеризуются узким распределением пор по размерам, высокой удельной площадью поверхности (около 1200 м<sup>2</sup>/г) и "мягкими" по сравнению с цеолитами кислотными центрами. Кроме того, в зависимости от условий синтеза можно контролировать их структурные характеристики и кислотность<sup>3,4</sup>.

В работе проведено исследование активности и селективности катализатора NiS-MoS<sub>2</sub>/Al-HMS (Si/Al=20) в гидрокрекинге сланцевой нефти в реакторе смешения. Изучено поведение катализатора NiS-MoS<sub>2</sub>/Al-HMS (Si/Al=10) в гидрокрекинге вакуумного газойля в реакторе со стационарным слоем катализатора. Исследована зависимость активности и селективности катализаторов от технологических параметров процесса. Показано, что катализаторы обладают высокой селективностью по средним дистиллятам и обеспечивают снижение содержания серы в жидких продуктах.

### Литература

1. Ancheyta J., Speight J. G. *Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua*. CRC Press Taylor & Francis, New York, 2007.
  2. Stanislaus A.; Marafi A.; Rana M.S. *Catalysis Today*, 2010, **153**, 1.
  3. Cheng C.-F., Ho Park D., Klinowski J. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1997, **93**, 193.
  4. Лысенко С.В., Крюков И.О., Саркисов О.А., Абикинова А.Б., Баранова С.В. и др. *Вестник Московского Университета. Сер.2. Химия*, 2011, **52**, 139.
- Работа выполнена в рамках ФЦП, соглашение о предоставлении субсидии № 14.607.21.0051 (уникальный идентификатор для прикладных научных исследований RFMEFI60714X0051).

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ Mn НА ДИССОЦИАЦИЮ $\text{CH}_x$ НА ПОВЕРХНОСТИ Ni(111) МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

Вяткин Г.П., Морозов С.И.

Южно-Уральский государственный университет,  
454080, Челябинск, проспект Ленина, 76, e-mail: morozov72@gmail.com

Активное внедрение твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) ограничивает их высокая стоимость, себестоимость вырабатываемой энергии и относительно ограниченный срок службы<sup>1</sup>. Для устранения этих недостатков необходимо проведение экспериментальных<sup>2</sup> и теоретических исследований.

С целью увеличения срока службы анодов ТОТЭ в данной работе выполнено квантово-механическое моделирование влияния атомов марганца на каталитические свойства поверхности никеля. С использованием теории функционала электронной плотности формализма Пердью-Бурке-Эрзенхофа (GGA-PBE)<sup>3</sup> определены энергетически наиболее выгодные расположения атомов марганца в поверхностном слое сплавов  $\text{Ni}_{20-x}\text{Mn}_x$ . Рассчитаны физико-химические характеристики поверхности: релаксация слоев, работа выхода, поверхностная энергия. Определены наиболее выгодные места адсорбции фрагментов метана ( $\text{CH}_4$ ): метила ( $\text{CH}_3$ ), метилена ( $\text{CH}_2$ ), метилидина ( $\text{CH}$ ), а также рассчитаны энергии их связи с поверхностью. Вычислены энергии образования промежуточных продуктов реакции, определены энергетические барьеры реакции.

Выявлено влияние расположения атомов марганца в поверхностном слое на процессы диссоциации молекул  $\text{CH}_x$ . Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными<sup>2</sup> и способствуют лучшему пониманию процессов диссоциации молекул  $\text{CH}_x$  на поверхности никеля.

### Литература

1. Singhal S.C. *Solid State Ionic*, 2000, **135**, 305.
2. Da Paz Fiuza R., Aurelio de Silva M., Boaventura J.S. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**, 11216.
3. Kresse G., Furthmüller J. *Physical Review*, 1996, **B54**, 11169.

## ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ЦИНКА НА АКТИВНОСТЬ ОКСИДА НИКЕЛЯ В РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ ГЛИЦЕРИНА В ВОДОРОД

Гасанова Ф.Ч., Багиев В.Л.

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,  
АЗ-1010, Баку, Азербайджан, Азадлыг, 20,  
e-mail: vagif\_bagiev@yahoo.com*

Одним из перспективных методов получения водорода является реакция паровой конверсии глицерина. В настоящей работе нами изучено влияние оксида цинка на активность оксида никеля в реакции паровой конверсии глицерина в водород.

Реакция паровой конверсии глицерина протекает с образованием таких побочных продуктов как метан, монооксид углерода и различные продукты разложения глицерина. Для сравнительных оценок нами были изучены также активности индивидуальных оксидов, из которых синтезированы бинарные катализаторы никель-цинк оксидные катализаторы. Проведенные исследования показали, что оксиды цинка и никеля активны в образовании водорода. В отличие от оксида цинка на оксиде никеля превращение глицерина в акролеин не наблюдается.

Исследование влияния температуры на реакцию паровой конверсии глицерина на бинарных никель-цинк оксидных катализаторах показало, что при низких температурах глицерин разлагается в акролеин и другие различные органические соединения, в то время как при температурах выше 500°C водород является основным продуктом реакции превращения глицерина. Наибольший выход водорода на бинарных никель содержащих катализаторах достигает 90%, а конверсия глицерина при температурах выше 500°C достигает 100%. Наибольшие же выходы монооксида углерода и метана не превышают соответственно 32.9% и 9.1%.

Изучение влияния состава никель-цинк оксидных катализаторов на их активности в реакции паровой конверсии глицерина в водород показало, что катализаторы, богатые цинком, более активны в реакции образования водорода, чем катализаторы, обогащенные никелем. В образовании же монооксида углерода и метана высокую активность проявляют образцы с одинаковым соотношением оксидов никеля и цинка. Такое поведение активности никель-цинк оксидных катализаторов, по-видимому, обусловлено изменением их фазового состава.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сказать, что бинарные никель-цинк оксидные катализаторы проявляют высокую активность в реакции паровой конверсии глицерина в водород и перспективны для дальнейшего их промотирования.

## АЗОТОРГАНИЧЕСКИЕ ОСНОВАНИЯ СМОЛИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ И ИХ ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Герасимова Н.Н.

*Институт химии нефти СО РАН,  
634055, Томск, проспект Академический, 4, e-mail: dm@ipc.tsc.ru*

Информация о химической природе азоторганических оснований (АО) смолистых компонентов нефтяных дисперсных систем и направлениях изменения их состава и структуры под воздействием температуры имеет важное значение для решения прикладных задач, связанных с усовершенствованием способов переработки тяжелого углеводородного сырья.

В докладе представлена сравнительная характеристика АО исходных и термолизированных (450 °С) смол тяжелой нефти Усинского месторождения. Для выделения АО использовали схему, включающую методы осаждения, экстракции и жидкостно-адсорбционной хроматографии на импрегнированных сорбентах<sup>1</sup>. Ее применение позволило выделить большую часть АО, присутствующих в исходных и термолизированных смолах, и получить концентраты с различной молекулярной массой. Установлено, что основную массу исследуемых АО составляют высокомолекулярные компоненты, доля которых снижается в процессе термического преобразования. Одновременно в составе АО термолизированных смол возрастает относительное содержание низкомолекулярных АО. Концентраты АО термолизированных смол характеризуются меньшими значениями средних молекулярных масс, что связано с изменением структуры оснований в процессе термолиза. С использованием метода структурно-группового анализа показано, что средние молекулы высоко- и низкомолекулярных АО термолизированных смол отличаются повышенной ароматичностью за счет снижения в их составе доли нафтеновых и алкильных фрагментов. По данным хромато-масс-спектрометрии среди низкомолекулярных АО исходных и термолизированных смол присутствуют алкилзамещенные хинолины, бензо- и дибензохинолины и азапирены. Однако в составе низкомолекулярных АО преобразованных смол выше относительное содержание хинолинов, для которых характерно слабо развитое алкильное замещение.

### **Литература**

1. Воронова О.С., Герасимова Н.Н., Цой Л.А., Сагаченко Т.А., Бейко О.А. *Нефтехимия*, 1987, Т. 27, 4, 447.

## СЕРОПОНИЖАЮЩИЕ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ MCM-41 И HMS В КАТАЛИТИЧЕСКОМ КРЕКИНГЕ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

**Глотов А.П., Никифорова А.Г., Левшаков Н.С., Лысенко С.В., Караханов Э.А.**

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, 119991,  
Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: kar@petrol.chem.msu.ru*

Каталитический крекинг является одним из основных крупнотоннажных процессов получения компонентов товарных бензинов. В ряде стран на долю бензина каталитического крекинга приходится до 90% серы в товарном продукте. Одним из способов, позволяющих снижать серу в процессе каталитического крекинга, является использование добавок к катализатору<sup>1</sup>. На наш взгляд, мезопористые структурированные оксиды представляют интерес в качестве компонентов носителей обессеривающих добавок. Они обладают высокой удельной поверхностью, большим, по сравнению с цеолитами, размером пор<sup>2,3</sup>. В процессе их синтеза можно варьировать кислотность и ряд других параметров<sup>4,5</sup>.

Синтезированы серопонижающие добавки La/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и La/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на основе носителей MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным содержанием компонентов (60/40, 50/50, 40/60 %масс.) к промышленному цеолитсодержащему катализатору крекинга. Образцы охарактеризованы методами ПЭМ, низкотемпературной адсорбцией/десорбцией азота, ТПД аммиака и ИК. Показано, что введение добавок La/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и La/HMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволяет получать жидкие продукты крекинга вакуумного газойля и нефтешлама с пониженным количеством сероорганических соединений, так, например, добавка La/MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (носитель MCM-41(60%масс.)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(40%масс.)) к катализатору в количестве 10 %масс, снижает содержание серы до 40 % в жидких продуктах по сравнению с аналогичным показателем, полученным без добавки.

### Литература

1. Siddiqui M.A.B., Aitani A.M. *Petroleum Science and Technology*, 2007, V. 25, **3**, 305.
2. Ciesla U., Schuth F. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, V. 27, **2-3**, 131.
3. Лысенко С.В., Крюков И.О., Саркисов О.А., Абикенова А.Б., Баранова С.В., Остроумова В.А., Кардашев С.В., Куликов А.Б., Караханов Э.А. *Нефтехимия*, 2011, V. 51, **3**, 163.
4. Cheng C.-F., Ho Park D., Klinowski J. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1997, **93**, **1**, 193.
5. Viswanathan B., Jacob B. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 2005, V. 47, **1**, 1.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП. Соглашение о предоставлении субсидии №14.577.21.0106. Уникальный идентификатор RFMEFI57714X0106.

## СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ ПРИСАДОК НА ОСНОВЕ ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ГИДРОЧИЩЕННОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА С УЛЬТРАНИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СЕРЫ

**Гришин Д.Ф., Симанская К.С., Гришин И.Д.**

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, проспект Гагарина, 23/5, e-mail: grishin@ichem.unn.ru*

С использованием методов контролируемой радикальной полимеризации синтезированы сополимеры на основе стеарилметакрилата и винилацетата (СМА-ВА). В качестве катализатора (со)полимеризации использовали карборановый комплекс рутения - 3,3-[[1,1-дифенил-6-фенил-6-[6,8-(о-фенилен)]-1,6-дифосфагексан]-3,1,2-дикарболлилрутений. В зависимости от состава мономерной смеси конверсия мономеров составляет от 64 до 90%, увеличиваясь с содержанием метакрилового мономера в смеси. При этом коэффициенты полидисперсности синтезированных образцов находятся в диапазоне от 1.25 до 1.41 в зависимости от состава и плавно снижаются с ростом содержания СМА. Значения среднечисленных молекулярных масс синтезированных сополимеров не превышают 30000, что значительно ниже по сравнению с аналогичными образцами сополимеров, полученными на динитриле азоизомасляной кислоты как инициаторе. Снижение ММ сополимеров имеет важное значение, поскольку приводит к улучшению растворимости соответствующих присадок в дизельном топливе (ДТ). Кроме того, синтезированные сополимеры обладают более узким молекулярно-массовым распределением, что также положительно сказывается на их свойствах и перспективах применения в качестве присадок к топливам.

Установлено, что введение синтезированных сополимеров в гидроочищенное ДТ в количестве до 200 ppm приводит к снижению температуры застывания как летнего, так и зимнего дизельного топлива на 13 и 6 градусов, соответственно. При этом эффект влияния на низкотемпературные свойства зимнего ДТ значительно выше, чем в случае широкого используемой в настоящее время товарной присадки Dodiflow.

Кроме того, показано, что синтезированная присадка значительно замедляет процесс окисления летнего и зимнего гидроочищенного ДТ относительно топлива, с введенной в него товарной присадкой Dodiflow.

В перспективе разработанная присадка может быть рекомендована в качестве комплексной присадки и достойной альтернативы современным импортным депрессорным присадкам к гидроочищенному дизельному топливу.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-03-00064.

## НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КИСЛОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ

Дедов А.Г., Локтев А.С., Мухин И.Е., Онкаева Х.С., Моисеев И.И.

Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 65/1, e-mail: genchem@gubkin.ru

Получение синтез-газа (СГ) – важная стадия ряда процессов нефтехимии<sup>1,2</sup>, традиционно базируется на эндотермическом процессе паровой конверсии метана. Получаемый СГ с соотношением  $H_2/CO > 3$ , не подходит для прямого использования в синтезах метанола и Фишера-Тропша. СГ приемлемого для указанных процессов состава  $H_2/CO = 2$  или меньше, получается в результате кислородной конверсии метана (ККМ) или углекислотной конверсии метана (УКМ). Известные Ni катализаторы ККМ и УКМ дезактивируются при зауглероживании и взаимодействии Ni с носителем. Ранее мы сообщали о новом катализаторе ККМ и УКМ-перовскитоподобном  $NdCaCoO_4$ , образующем высокодисперсный Co, не подверженный зауглероживанию и взаимодействию с носителем<sup>3</sup>. В данной работе сообщается о результатах ККМ и УКМ в присутствии Ni, Co, Nd-катализаторов, полученных выпариванием водных растворов нитратов Ni, Co и Nd и последующим прокаливанием. Эти материалы по данным РФА содержат простые и сложные оксиды Nd, Co и/или Ni. После ККМ Ni в Ni-Nd контакте полностью восстановился до металла, а в Co- и Ni-Co-Nd контактах произошло лишь частичное восстановление. После УКМ катализаторы содержали оксид неодима и металлические Ni и/или Co. В ККМ ( $CH_4/O_2 = 2$ ;  $W = 9 \text{ л} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ ) и УКМ ( $CH_4/CO_2 = 1$ ;  $W = 12 \text{ л} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ ) при 925-950 °С катализаторы показали 98%-100% конверсию  $CH_4/CO_2$  и 100% селективность по CO и  $H_2$ . Ni-Co образец при 799 °С показал в ККМ 92% конверсию  $CH_4$  и селективность 94% по CO, 98% по  $H_2$ , а в УКМ при 861 °С 98/99% конверсию  $CH_4/CO_2$ , 98% селективность по CO и  $H_2$ . По данным растровой электронной микроскопии, добавление Co к Ni подавляет зауглероживание и увеличивает стабильность катализатора.

### Литература

1. Liu K.  $H_2$  and syngas production and purification technologies. John Wiley & Sons, 2010.
2. Holmen, A., *Catal. Today*, 2009, **142**, 1.
3. Dedov, A.G., Loktev, A.S., Komissarenko, D.A. et al. *Appl. Catal. A*, 2015, **489**, 140.

Выражаем благодарность проф. Иванову В.К. (ИОНХ РАН, исследования РЭМ) и Быкову М.А. (химический ф-т МГУ, исследования РФА), а также РФФИ, проект 13-03-12406, РФФ, проект 14-13-01007, Минобрнауки РФ (базовая часть госзадания, анкета № 1422, **проектная часть госзадания № 4.306.2014/К**) за финансовую поддержку.



## ПРЕВРАЩЕНИЯ ФУРФУРИЛОВОГО СПИРТА В ПРИСУТСТВИИ ГРАФЕНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

**Дуйсембаев Д.М.,<sup>а</sup> Тополук Ю.А.,<sup>а,б</sup> Нехаев А.И.,<sup>б</sup> Максимов А.Л.<sup>б,в</sup>**

<sup>а</sup>Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 119991, Москва, Ленинский проспект, 65/1, e-mail: topolyuk@ips.ac.ru

<sup>б</sup>Институт нефтехимического синтеза имени А.В.Топчиева РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 29

<sup>в</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3

Актуальной задачей является переработка возобновляемого растительного сырья в высокоценные продукты, в том числе в биотоплива и добавки к продуктам переработки нефти <sup>1</sup>.

Нами изучалась возможность превращения фурфурилового спирта в присутствии этанола на оксиде графена (GO), графенсодержащих мезопористых материалах (GO-SBA-15, GO-Al-SBA-15) и их сульфированных аналогах (SO<sub>3</sub>H-GO, SO<sub>3</sub>H-GO-SBA-15, SO<sub>3</sub>H-GO-Al-SBA-15).

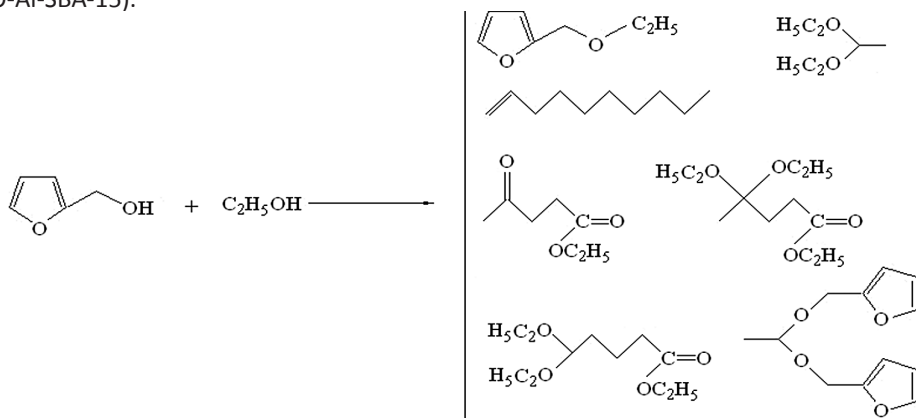


**Рисунок 1.** Продукты превращения фурфурилового спирта

Основным направлением реакции в присутствии SO<sub>3</sub>H-GO-Al-SBA-15 являлся разрыв связей C–O фуранового кольца с восстановлением двойных связей. Наибольший выход ацетата этанола и этилового эфира пентаналь-5-овой кислоты составил 38 % от общего количества продуктов. В присутствии SO<sub>3</sub>H-GO выход основного продукта - этилфурфурилового эфира достигал 41%. Конверсия фурфурилового спирта на изучаемых системах составила 82-85%.

### Литература

1. Marshall A.-L., Alaimo P. J. *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 4970.

## ВОЗДЕЙСТВИЕ ВОДНЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ АБСОРБЕНТОВ НА НИКЕЛЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ МЕТАНИРОВАНИЯ

Ефремов В.Н.,<sup>а</sup> Кашинская А.В.,<sup>а</sup> Полушин А.П.,<sup>б</sup> Поливанов Б.И.,<sup>а</sup> Голосман Е.З.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», 301660, Новомосковск, Связи, 10,  
e-mail: [evgolosman@yandex.ru](mailto:evgolosman@yandex.ru)

<sup>б</sup>АО «НАК «Азот», 301660, Новомосковск, Связи, 10

Сообщение посвящено малоизученной проблеме разрушения катализаторов, связанных с воздействием на них абсорбентов (водные растворы моноэтаноламина (МЭА), метилдиэтаноламина (МДЭА) и модифицированных растворов поташа), применяющихся для поглощения диоксида углерода (18,0 об.%) из конвертированного газа.

В наших работах приводился пример, когда на одном из химкомбинатов был зарегистрирован значительный переброс раствора МЭА на катализатор метанирования НИАП-07-02 (НКМ-4А). В соответствии с разработанным режимом его каталитическая активность сохранилась.

Более серьезное воздействие на механическую прочность и срок службы катализатора оказывает водный раствор поташа. Вследствие разрушения катализатора увеличивается газодинамическое сопротивление. Был проведен комплекс исследований, в которых Ni-Al катализатор (НИАП-07-01 (НКМ-1)) подвергался максимально жесткому воздействию 25%-го водного раствора поташа. Отмечено, что при длительном попадании в метанатор водного раствора поташа при температуре 280-320 °С происходит его испарение с образованием карбоната калия, который образует на поверхности катализаторного слоя и в его слое плотную корку, заполняя поровой объем. При промывке катализатора горячим конденсатом карбонат калия растворяется и вступает во взаимодействие с катализатором, образуя карбоалюминат калия, способствующий полному разрушению катализатора. Единственным способом реанимации работоспособности метанатора является выгрузка лобового слоя катализатора, подвергнувшегося наиболее сильному воздействию водного раствора поташа. Исследования воздействия водного раствора поташа на основные свойства нового никелевого цементсодержащего катализатора метанирования марки НИАП-07-07 (НКМ-7) показали его высокую устойчивость. Продувка влажным насыщенным паром или промывка горячим конденсатом полностью восстанавливают его работоспособность. Исследования по длительному воздействию на катализатор метанирования марки НИАП-07-07 (НКМ-7) водного раствора поташа и абсорбентов марки МДЭА продолжаются.

**ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОКСОВЫХ УГЛЕЙ КУЗБАССА**

**Заостровский А.Н.,<sup>а</sup> Грабовая Н.А.,<sup>а</sup> Исмагилов З.Р.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>*Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН,  
650000, Кемерово, Советский проспект, 18, e-mail: catalys01@rambler.ru*

<sup>б</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 5,*

Цель работы – выявить картину изменчивости и особенности петрографического состава углей, относящихся по генетической классификации к одной марке, но представляющих различные месторождения, отличающиеся географическими условиями на территории Кузнецкого бассейна. Объект исследования – каменные угли марки КС (коксовый слабоспекающийся).

Петрографический анализ выполнен по единому стандартному методу на автоматизированном анализаторе SIAMS 620<sup>1, 2</sup>. По петрографическому составу угли данной марки (КС) представлены главным образом витринитом (коллинитом) и инертинитом (фюзенитом), при этом характеризуются пониженным содержанием витринита (31-49 %) и при повышенном количестве инертинита (43-55 %).

Под микроскопом уголь имеет выраженную структуру: среди витринизированного вещества наблюдается наличие крупных фрагментов и обилие мелких обрывков фюзинизированных растительных тканей.

Рефлектограммы углей симметричные, что указывает на отсутствие примесей углей близлежащих марок.

Особенности изменения петрографического состава углей марки КС по направлению распространения с севера на юг балахонской серии Кузбасса можно обнаружить по увеличению содержания витринита и уменьшению инертинита (I) и суммы отошающих компонентов ( $\Sigma OK$ ). Это подтверждает, что угли Кузбасса представлены, главным образом, витринитом и инертинитом, когда увеличение содержания компонентов одной группы имеет обратное значение для другой.

***Литература***

1 Заостровский А.Н., Журавлева Н.В., Потокина Р.Р., Грабовая Н.А., Исмагилов З.Р. *Химия в интересах устойчивого развития*, 2015, Т. 23, **2**, 131.

2 Федорова Н.И., Манина Т.С., Исмагилов З.Р., Авид Б. *Химия твердого топлива*, 2015, **3**, 3.

## ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ СОРБЕНТЫ ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ПОДСОЛНЕЧНИКА

Земнухова Л.А.,<sup>а,б</sup> Ковехова А.В.,<sup>б</sup> Арефьева О.Д.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт химии ДВО РАН,  
690022, Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159,  
<sup>б</sup>Дальневосточный федеральный университет,  
690950, Владивосток, Суханова, 8, e-mail: kovekhova.av@dvfu.ru

Сорбция занимает значимое место в лечении разных заболеваний, особенно сопровождающихся интоксикацией организма. Сорбенты связывают и выводят из организма эндо- и экзогенные вещества и представлены на современном рынке препаратами, созданными как на природной основе, так и синтетическими. Многотоннажные ежегодно возобновляемые отходы производства подсолнечного масла - плодовые оболочки - могут представлять интерес для получения материалов с высокой сорбционной активностью.

Цель настоящей работы - исследовать сорбционные свойства продуктов переработки плодовых оболочек подсолнечника.

В качестве объекта исследования использовали плодовые оболочки подсолнечника (Кубань, 2013 г). В работе были изучены образцы подсолнечной шелухи, обработанные 0,5; 1,0 и 2,0 %-ными растворами гидроксида или гидрокарбоната натрия и образец, подвергавшийся действию отрицательных температур. Объектом сравнения служил промышленный сорбент «Полифепан», Р N001047/02 (ЗАО Сайнтекс, Санкт-Петербург).

Результаты исследований показали, что образцы сорбентов из плодовых оболочек подсолнечника представляют собой порошкообразные материалы с размером частиц 0,315-0,500 мм. Выход образцов составил 70-95 % в зависимости от способа обработки. Проведено сравнение полученных образцов сорбентов по влажности и насыпной плотности. Наибольшей сорбционной активностью по метиленовому оранжевому обладает образец, подвергшийся воздействию отрицательных температур, по метиленовому синему - образцы, обработанные растворами гидроксида натрия. Лучшую сорбционную активность по йоду имел образец, обработанный 1 %-ным раствором гидрокарбоната натрия.

Полученные результаты обсуждены с использованием сведений об элементном составе и структурных характеристиках ((ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии).

Исследование выполнено при поддержке ДВФУ, проект № 14-08-03-33\_и.

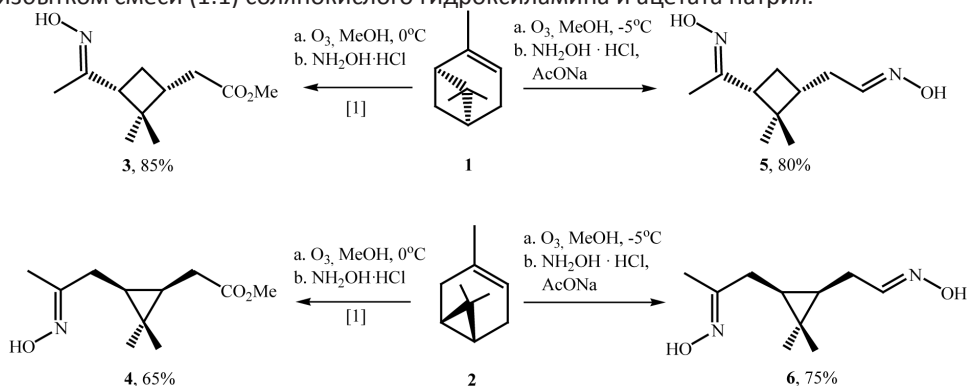
## ОЗОНОЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД СИНТЕЗА ДИОКСИМОВ ИЗ ПРИРОДНЫХ МОНОТЕРПЕНОВ

Ишмуратов Г.Ю., Легостаева Ю.В., Гарифуллина Л.Р., Назаров И.С., Кравченко А.А.

Уфимский институт химии РАН,  
450054, Уфа, проспект Октября, 71, e-mail: [insect@anrb.ru](mailto:insect@anrb.ru)

Ранее было показано, что при применении солянокислого гидроксилamina для превращения перекисных продуктов озонлиза  $\alpha$ -пинена **1** и  $\Delta^3$ -карена **2** в метаноле образуются с высокими выходами соответствующие кетоксимэфиры **3** и **4** с *транс*-конфигурацией двойных связей оксимных групп<sup>1</sup>.

В данном сообщении представлен новый препаративный метод превращения монотерпенов **1** и **2** в диоксимы **5** и **6**, соответственно, базирующийся на последовательных реакциях озонлиза и восстановления образующихся пероксидных продуктов избытком смеси (1:1) солянокислого гидроксилamina и ацетата натрия.



### Литература

1. Ишмуратов Г.Ю., Легостаева Ю.В., Боцман Л.П., Яковлева М.П., Шаханова О.О., Муслухов Р.Р., Толстиков Г.А. *Химия природных соединений*, 2009, **3**, 272.

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ KCoMoS КАТАЛИЗАТОРОВ В СЕЛЕКТИВНОМ ГИДРИРОВАНИИ ДИЕНА

Ишутенко Д.И., Анашкин Ю.В., Никульшин П.А., Пимерзин А.А.

*Самарский государственный технический университет,  
443100, Самара Молодогвардейская, 244, e-mail: dasha.ishutenko@gmail.com*

Целью данной работы является изучение влияния природы носителя на активность KCoMoS катализаторов в реакциях селективного гидрирования диеновых углеводородов для процесса гидроочистки бензинов каталитического крекинга.

Методом пропитки по влагеомкости была синтезирована серия KCoMoS катализаторов на различных носителях ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и SBA-15). В качестве прекурсоров были использованы  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , цитрат кобальта и гидроксид калия. Образцы подвергались сушке при 110 °С в течение 5 часов с последующими жидкофазным сульфидированием.

Физико-химические характеристики катализаторов исследованы следующими методами: низкотемпературная адсорбция азота, ИК-спектроскопия адсорбированного пиридина, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, дифракция рентгеновских лучей, термопрограммируемое восстановление и термопрограммируемая десорбция аммиака.

Каталитические характеристики синтезированных образцов исследовали в процессе селективного гидрирования модельного сырья, содержащего 10 % мас. гексадиена-1,5, 30 % мас. *n*-гептена-1 и *n*-октан в качестве растворителя. Каталитические испытания были проведены на проточной установке с микрореактором при следующих условиях: давление  $\text{H}_2$  1.5 МПа,  $T = 250, 300, 340$  °С, ОСПС 3-5 ч<sup>-1</sup>, кратность циркуляции водород:сырье – 100 нл/л. Для катализаторов определяли селективную ГИД, ГИД и изомеризующую активности. Также определяли влияние тиюфена на совместный процесс селективного гидрирования диена и олефина.

Установлено влияние используемого носителя на активность KCoMoS катализаторов в реакции селективного гидрирования диеновых углеводородов в смеси с олефиновым углеводородом и серосодержащим компонентом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, проект 14.577.21.0152 (уникальный идентификационный номер прикладных научных исследований и экспериментальных разработок - RFMEFI57714X0152).

## **«СЕРОСВЯЗАННЫЕ» ФРАГМЕНТЫ В СТРУКТУРЕ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И СЕРНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ИХ МАСЛЯНЫХ КОМПОНЕНТАХ**

**Коваленко Е.Ю., Сергун В.П., Чешкова Т.В., Яновская С.С., Сагаченко Т.А., Мин Р.С.**

*Институт химии нефти СО РАН,  
634055, Томск, проспект Академический, 4, e-mail: azot@ipc.tsc.ru*

В докладе обобщены данные о составе фрагментов, связанных через сульфидные мостики в молекулах смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) высокосернистых нефтей Усинского ( $S_{\text{общ.}}=2,06$  мас. %) и Ашальчинского ( $S_{\text{общ.}}=4,57$  мас. %) месторождений, которые в настоящее время находятся в промышленной разработке, а также об индивидуальном составе сернистых соединений их масляных компонентов.

С использованием методов селективной химической деструкции, ЖАХ, сернокислотной экстракции и ГХ-МС установлено, что доля «серосвязанных» фрагментов в молекулах САВ более сернистой нефти Ашальчинского месторождения ниже, чем в молекулах таких компонентов в нефти Усинского месторождения. При этом качественный состав «серосвязанных» фрагментов практически одинаков. В структуре асфальтенов обеих нефтей через сульфидные мостики связаны нормальные алканы, моно- и полициклоалканы, полициклические ароматические углеводороды, дибензотиофены и одноосновные алифатические кислоты. Асфальтены нефти Усинского месторождения отличаются более широким набором нафтеновых углеводородов и присутствием «серосвязанных» моноароматических структур.

В составе продуктов десульфуризации смолистых веществ обеих нефтей идентифицированы нормальные и разветвленные алканы, моноциклоалканы, алкилбензолы, одноосновные алифатические кислоты. В структуре смол нефти Ашальчинского месторождения через сульфидные мостики связаны также нафталины и фенантрены, дибензотиофены и бициклические сульфиды.

Серосодержащие структуры масляных компонентов исследованных нефтей представлены алкилзамещенными тиофенами, бензо-, дибензо-, бензонафтотиофенами, с преобладанием дибензотиофенов. Среди масел нефти Усинского месторождения дополнительно идентифицированы бициклические терпеноидные сульфиды.

Близость состава «серосвязанных» структурных фрагментов САВ и сероорганических соединений масляных компонентов исследованных нефтей позволяет полагать, что для получения топливных материалов на основе светлых продуктов их переработки могут быть использованы единые технологические схемы.

## ЦЕМЕНТИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НЕФТЕГАЗОВЫХ СКВАЖИН С СЕРОВОДОРОДНОЙ АГРЕССИЕЙ

**Кривобородов Ю.Р.,<sup>а</sup> Самченко С.В.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
125047, Москва, Миусская пл., 9, e-mail: ykriv@rambler.ru*

<sup>б</sup>*Национальный исследовательский Московский государственный строительный  
университет, 129337, Москва, Ярославское шоссе, 26*

Сероводородная среда является одной из сильнейших агрессивных сред. Для обеспечения герметичности заколонного пространства скважин в этих условиях необходимы специальные цементы, обладающие высокой плотностью и газонепроницаемостью. Известно, что тампонажные материалы, основанные на портландцементе и его разновидностях, подвержены усадке, что приводит при твердении цементного камня к появлению трещин и на контакте цементного камня с обсадными трубами и стенками скважин возникают зазоры, через которые возможны прорывы газа<sup>1</sup>. Наиболее предпочтительными для газовых скважин являются цементы, содержащие в своем составе добавки, способствующие получению расширяющегося с плотной структурой цементного камня, обеспечивающего повышение долговечности цементного камня в течение всего периода эксплуатации скважины<sup>2</sup>.

Расширение большинства известных расширяющихся цементов происходит за счет образования при твердении гидросульфоалюмината кальция. Поэтому наиболее эффективным компонентом с точки зрения получения монолитной и герметической системы «обсадная труба - цементное кольцо - порода стенки скважины» является расширяющийся цемент на основе сульфатированного клинкера.

Данный вид клинкера получают низкотемпературным синтезом, обеспечивающим образование в готовом продукте сульфатсодержащих твердых растворов ферритов и алюмоферритов кальция. При гидратации последних в твердеющей системе образуется необходимое количество железистого аналога гидросульфоалюмината кальция трехсульфатной формы, что приводит к устранению усадки цементного камня и обеспечивается плотный контакт камня с породой. Наличие железистых минералов в составе камня повышает его устойчивость к коррозионному воздействию пластовых вод и газовых флюидов.

### **Литература**

1. Кривобородов Ю.Р., Спицын В.В., Ключов В.А. Тампонажные цементы для низкотемпературных скважин. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2002. – 125с.
2. Krivoborodov Y.R., Samchenko S.V. 12th International Congress on the Chemistry of Cement, 2007, Montreal, Canada, pst. 1.006.



# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ И ГИДРОЛИЗА ТРИГЛИЦЕРИДОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ, ОСУЩЕСТВЛЕННЫХ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ УСЛОВИЯХ

Курдюков А.И.,<sup>а</sup> Габитова А.Р.,<sup>а</sup> Гумеров Ф.М.,<sup>а</sup> Офицеров Е.Н.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015, Казань, Карла Маркса, 68, e-mail: agabitova@inbox.ru

<sup>б</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9

Впервые продемонстрировано, что с использованием квантово-химического метода DFT возможно эффективное описание элементарных актов, имеющих место в сверхкритических флюидных условиях. Так, реакция переэтерификации триглицеридов с участием димерных ассоциатов спиртов может протекать по одностадийному механизму и двухстадийному механизму без промоторной специфики и с участием в качестве промоторов свободных жирных кислот<sup>1,2</sup>.

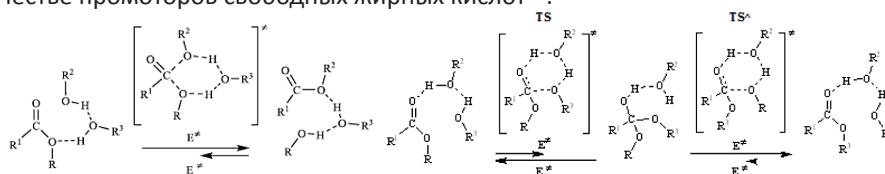
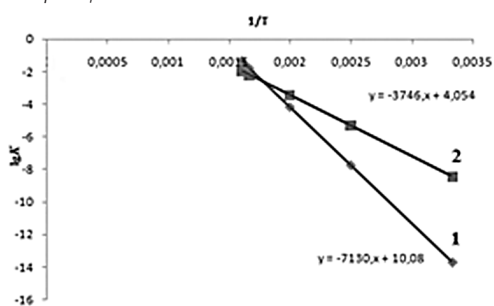


**Рисунок 1.** Зависимости  $\lg k - 1/T$  для прямого направления одностадийной реакции (1) и прямого направления первой стадии двухстадийной реакции (2) метанолиза простейшего аналога триглицерида – триацетина



## Литература

1. Курдюков А.И., Габитова А.Р., Гумеров Ф.М., Офицеров Е.Н., Мингалиев А.Ф. *Бутлеровские сообщения*, 2014, **9**, 1.
2. Курдюков А.И., Габитова А.Р., Гумеров Ф.М., Офицеров Е.Н., Мингалиев А.Ф. *Бутлеровские сообщения*, 2014, **9**, 19.

Работа выполнена при содействии Научного фонда имени А.М. Бутлерова и финансовой поддержке РФФИ, проект 13-03-12078.

## РАЗРАБОТКА СОСТАВА ТРАНСМИССИОННОГО МАСЛА ГРУППЫ КАЧЕСТВА ТМ-4

Леденев С.М., Попов Ю.В., Кроман Д.А.

*Волгоградский государственный технический университет,  
400005, Волгоград, проспект им. В.И. Ленина, 28, e-mail: ledenev@vstu.ru*

В настоящее время основное внимание уделяется росту производства высококачественных масел с эффективными присадками, позволяющими улучшить эксплуатационные свойства смазочных материалов<sup>1</sup>.

В настоящей работе приводятся результаты исследований по разработке состава трансмиссионного масла, которое по вязкостно-температурным свойствам соответствует классу вязкости 80w/85 по классификации SAE I306, по эксплуатационным свойствам - группе GL-4 по API и соответствует требованиям, предъявляемым ТУ 38.301-29-90-97.

Для приготовления трансмиссионного масла данной группы качества в качестве базовой была использована минеральная основа, приготовленная из дистиллятного компонента III вакуумного погона и остаточного вакуумного компонента.

При компаундировании товарного масла были использованы антиокислительная и противоизносная присадка ДФ-11К, вязкостная и депрессорная присадка ПМА «Д», антипенная присадка ПМС - 200А и противозадирная высокосернистая присадка, которая была синтезирована сульфидированием фракции альфа-олефинов  $C_{12}$ - $C_{14}$  молекулярной серой<sup>2</sup>.

При приготовлении лабораторных образцов трансмиссионного масла соответствующего качества были установлены оптимальные дозировки функциональных присадок и полученные при этом образцы были испытаны на соответствие ТУ 38.301-29-90-97. Лабораторные испытания показали, что разработанное трансмиссионное масло, приготовленное при меньшем количестве присадок, обладает более высокими трибологическими характеристиками. При этом по вязкостно-температурным свойствам масло соответствует классу вязкости 80w/85 по классификации SAE I306 и по эксплуатационным свойствам группе GL-4 по API.

### **Литература**

1. Школьников В.М. Топлива, смазочные материалы и технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочник. - М.: Техинформ, 1999. - 596с.
2. Леденев С.М., Попов Ю.В., Кроман Д.А. *Химия и технология топлив и масел*, 2015, **5**, 19.

## СИНТЕЗ ПРИСАДКИ К ТРАНСМИССИОННЫМ МАСЛАМ НА ОСНОВЕ АМИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ

Леденев С.М., Токмачёва Н.Ю., Попов Ю.В.

*Волгоградский государственный технический университет,  
400005, Волгоград, проспект им. В.И. Ленина, 28, e-mail: ledenev@vstu.ru*

Современные требования по повышению надежности и эффективности работы автомобильной техники приводят к значительному ужесточению эксплуатационных характеристик смазочных материалов, в первую очередь, их смазывающих (трибологических) свойств, достигаемые, в основном, путем введения в них противозадирных и противоизносных присадок. Наиболее широкое применение среди таких присадок находят соединения на основе дитиофосфорных кислот и (или) серосодержащие углеводороды различного строения<sup>1</sup>.

В настоящей работе приводятся результаты синтеза высокосернистой противозадирной присадки к трансмиссионным маслам двухстадийным сульфидированием амиленовой фракции монохлористой серой и сульфидом натрия. Исходная амиленовая фракция представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с содержанием непредельных углеводородов до 97,3%.

Процесс взаимодействия исходной фракции с монохлористой серой проводили при интенсивном перемешивании в течение 50 - 60 минут при 20 - 25 °С. Затем к реакционной смеси дозировали водно-спиртовой раствор сульфида натрия и при интенсивном перемешивании в течение шести часов выдерживали при 80 - 85 °С. После выделения из реакционной массы получен продукт с содержанием химически связанной серой 35%, который был испытан в качестве присадки при приготовлении лабораторных образцов минерального трансмиссионного масла ТМ-4-12, SAE 80W-85, API типа GL-4.

Проведенные лабораторные испытания полученных образцов трансмиссионных масел группы качества ТМ-4 показали, что синтезированная высокосернистая присадка обеспечивает высокий уровень противозадирных свойств масла. При этом образцы приготовленных масел полностью соответствуют требованиям нормативно-технической документации (ТУ 38.301-29-90-97).

### **Литература**

1. Школьников В.М. Топлива, смазочные материалы и технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочник. - М.: Техинформ, 1999. - 596с.

## АКТИВНОСТЬ БИНАРНЫХ МЕДЬ-ХРОМ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНОЛА

**Мамедова С.Г., Надиров П.А., Багиев В.Л.**

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,  
АЗ-1010, Баку, Азадлыг, 20, e-mail: vagif\_bagiev@yahoo.com*

Этанол является одним из важных источников получения ценных химических соединений, что обусловлено его получением в больших количествах из биоресурсов. В реакциях превращения этанола проявляют активность катализаторы на основе меди. В связи с этим в представленной работе нами изучено превращение этанола на медно-хромовом оксидном катализаторе.

Медь-хром оксидные катализаторы готовили методом соосаждения из водных растворов меди азотнокислого и аммония хромовокислого. Активность синтезированных бинарных медь содержащих катализаторов изучали на проточной установке при атмосферном давлении и объемной скорости подачи сырья  $1200 \text{ ч}^{-1}$  в интервале температур  $200\text{--}500^\circ\text{C}$ . Реакцию превращения этанола проводили в присутствии как азота, так и воздуха.

Изучение реакции превращения этанола на Mg-Cr-O катализаторах показало, что продуктами реакции являются этилен, уксусный альдегид, ацетон, этилацетат и углекислый газ, выходы которых сильно зависят от температуры реакции. Превращение этанола на катализаторе Mg-Cr-O начинается при температуре  $150^\circ\text{C}$ . При этой температуре наблюдается образование только уксусного альдегида в количестве 1,1%. С увеличением температуры реакции наблюдается образование и других продуктов реакции. Выход уксусного альдегида проходит через максимум при  $300^\circ\text{C}$  (28,2) и при  $450^\circ\text{C}$  в продуктах реакции наличие уксусного альдегида не наблюдается. Образование ацетона начинается с температуры  $250^\circ\text{C}$  и при температуре  $400^\circ\text{C}$  достигает своего максимального значения. Образование продукта дегидратации этилена наблюдается в небольшом интервале температур  $230\text{--}300^\circ\text{C}$ . Этилацетат образуется только при температуре  $250^\circ\text{C}$  и выход его не превышает 3%. При проведении процесса превращения этанола в присутствии азота образование углекислого газа не наблюдается. В присутствии же воздуха образуется значительное количество углекислого газа, при этом выходы продуктов мягкого окисления снижаются.

Таким образом проведенные исследования показали, что на изученных катализаторах в реакции превращения этанола основными продуктами реакции являются ацетон и уксусный альдегид.

## ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ ВАНАДИТА И ВАНАДАТА САМАРИЯ

Маркова Е.Б.,<sup>а,б</sup> Курилкин В.В., <sup>б</sup>Лядов А.С.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 29, e-mail: katushka85@mail.ru

<sup>б</sup>Российский университет дружбы народов,  
117198, Москва, Миклухо-Маклая, 6

В настоящее время наблюдается значительный мировой рост производства пропилена, важного крупнотоннажного полупродукта для дальнейшего синтеза полипропилена, акрилонитрила и оксида пропилена. Существует несколько способов промышленного получения пропилена, прежде всего, FCC-процесс. Перспективным способом получения легких олефинов является каталитическая конверсия пропана.

Известно, что редкоземельные элементы являются компонентами катализаторов дегидрирования и способны увеличивать срок их службы. Таким образом, создание каталитических систем, содержащих как ванадий, так и РЗЭ является весьма перспективным для превращения пропана.

В ходе проведенных исследований впервые была исследована каталитическая активность ванадата и ванадита самария ( $\text{SmVO}_4$ ,  $\text{SmVO}_3$ ) в превращении пропана. В условиях некаталитического термокрекинга процесс дегидрирования пропана не протекает. При температуре 973K в присутствии  $\text{SmVO}_3$  протекает, в основном, крекинг пропана с образованием этилена (селективность 70%). Дальнейшее повышение температуры приводит к незначительному увеличению селективности в отношении этилена до 72%. Селективность в отношении пропилена во всем изученном интервале температур не превышает 8%.  $\text{SmVO}_3$  с перовскитоподобной структурой хорошо катализирует процесс крекинга пропана с образованием этилена, дегидрирование в присутствии этого катализатора протекает слабо.

В присутствии  $\text{SmVO}_4$ , наоборот, при 923K селективность в отношении пропилена составляет 9% и достигает значения 45% при 1023K. При конверсии пропана 100%, выход целевых продуктов этилена и пропилена максимальный, при этом селективность в отношении метана всего 11%. На катализаторе  $\text{SmVO}_4$ , который имеет структуру циркона, в равной степени протекает как процесс крекинга, так и дегидрирования пропана. Рассчитанная по этим данным энергия активации оказалась равной 104 кДж/моль для термического крекинга пропана, что близко к литературным данным, а для реакции с использованием катализаторов  $\text{SmVO}_3$ ,  $\text{SmVO}_4$  она составила 39 и 42 кДж/моль, соответственно.

Исследование стабильности работы катализаторов показало, что  $\text{SmVO}_4$  сохраняет высокую каталитическую активность в течение 30 часов.

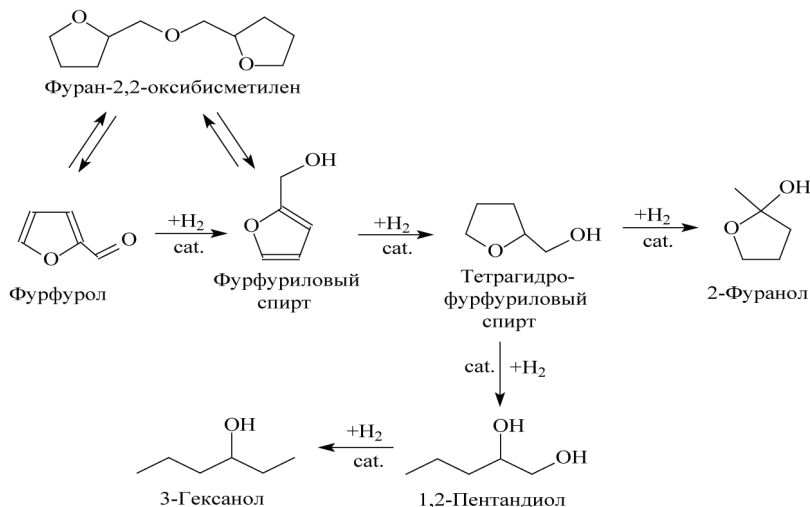
## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ФУРФУРОЛА

**Матвеева В.Г., Сальникова К.Е., Стригина В.А., Сковцов А.С., Лакина Н.В.,  
Сульман М.Г., Сульман Э.М.**

*Тверской государственный технический университет,  
170026, Тверь, набережная А. Никитина, 22, e-mail: matveeva@science.tver.ru*

Промышленное производство с высоким выходом фурфурилового спирта и тетрагидрофурфурилового спирта основано на процессе гидрирования фурфурола в жидкофазных или газофазных условиях в присутствии соответствующих металлических катализаторов<sup>1</sup>.

Каталитическое гидрирование фурфурола представляет собой промышленно перспективный процесс получения биотоплив и ценного сырья химической промышленности<sup>2</sup>.



В данной работе исследования посвящены изучению магнитоотделяемых катализаторов в процессе селективного гидрирования фурфурола. Магнитоотделяемые катализаторы синтезированы на основе наночастиц каталитически активного металла (Pd, Pt, Ni и др.), сформированных на поверхности частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Производные фурфурола находят широкое применение, например, в качестве эффективных добавок к бензинам, повышающим октановое число, улучшающими антидетонационные свойства и уменьшающие содержание вредных веществ в отработавших газах.

**Литература**

1. Yan K., Chen A. *Fuel*, 2014, **115**, 101.
2. Perez R.F., Fraga M.A. *Green Chemistry*, 2014, **16**(8), 3942.

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ И НИКЕЛЯ МЕЖДУ АСФАЛЬТЕНАМИ И СМОЛАМИ В ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯХ

**Милордов Д.В., Якубов М.Р., Синяшин К.О., Абилова Г.Р., Тазеева Э.Г., Якубова С.Г., Борисов Д.Н., Грязнов П.И., Миронов Н.А., Борисова Ю.Ю.**

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088, Казань, акад. Арбузова, 8, e-mail: milordoff88@ya.ru*

Особенностью высокосернистых тяжелых нефтей (ТН) является повышенное содержание ванадия и никеля, которое в сумме может достигать 0,1 мас.%, что является серьезной проблемой при переработке такого нефтяного сырья, т.к. данные металлы необратимо дезактивируют катализаторы.<sup>1</sup> Первичное удаление металлов из нефтяного сырья может осуществляться различными методами, в т.ч. посредством деасфальтизации, и в остатке (асфальт деасфальтизации) остается основная масса ванадия и никеля.<sup>2</sup> Однако до настоящего времени отсутствуют фундаментальные данные по распределению ванадия и никеля между смолами и асфальтенами, что не позволяет оценить степень деметаллизации при изменении состава нефтяного сырья.

В результате проведенных исследований на значительном количестве объектов (более 50 ТН месторождений Татарстана, Коми, Самарской области и Казахстана) выявлены закономерности распределения ванадия и никеля между асфальтенами и смолами в зависимости от их содержания в исходных нефтяных объектах. Показано, что с увеличением содержания ванадия и никеля в ТН концентрирование ванадия в асфальтенах происходит опережающими темпами по сравнению с никелем. В целом, для большинства исследованных ТН доля ванадия в асфальтенах превышает 50% и в некоторых случаях достигает 80-90%, а остальное остается в смолах. Доля никеля в асфальтенах ТН, как правило, не превышает 50%.

### **Литература**

1. Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. – М.: Наука, 2012. – 222 с.
2. Магомедов Р.Н., Попова А.З., Марютина Т.А., Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н. *Нефтехимия*, 2015, **55**, 4, 267.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда, проект 15-13-00139.

## АКВАФАЗНАЯ АЛЬДОЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ФУРФУРОЛА С КЕТОНАМИ В ПРИСУТСТВИИ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ $\text{MAlO}_x$ ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$ )

**Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Степанова Л.Н., Лавренов А.В., Лихолобов В.А.**

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,  
644040, Омск, Нефтезаводская, 54, e-mail: ch-mrm@mail.ru*

Фурфурол, получаемый из растительных полисахаридов, широко используется в качестве растворителя в нефтехимии, сырья для получения твердых смол, тетрагидрофурана и других растворителей, а также фармацевтических препаратов<sup>1</sup>. Одной из важнейших реакций, позволяющих получать на базе фурфурола ценные химические продукты, является альдольная конденсация с кетонами. В настоящее время внимание многих исследователей привлекает разработка экономичных и экологически безопасных и в то же время высокоактивных в рассматриваемой реакции гетерогенных катализаторов<sup>1</sup>.

В докладе представлены результаты исследований влияния состава и физико-химических характеристик смешанных оксидов  $\text{MAlO}_x$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) на их каталитические свойства в аквафазной альдольной конденсации фурфурола с ацетоном и циклогексаном. Показано, что Ni- и Zn-содержащие оксиды неактивны в исследуемых реакциях. Катализаторы  $\text{MgAlO}_x$  и  $\text{LiAlO}_x$  характеризуются повышенными активностью в превращении фурфурола и селективностью в образовании соответствующих фурфурилиденкетон. Наиболее основной из исследованных катализаторов образец  $\text{LiAlO}_x$  ( $\text{Li}/\text{Al} = 0.5$ ) обеспечивает высокую скорость превращения фурфурола в реакции с ацетоном. Mg-содержащие образцы в этой же реакции хотя и менее активны, однако позволяют достигать высокой селективности по 4-(2-фурил)-3-бутен-2-ону (до 97 %) при высокой конверсии фурфурола (95-100 %). Кроме того, смешанные оксиды  $\text{MgAlO}_x$  проявляют высокую активность в превращении фурфурола с циклогексаном. В присутствии более основного образца ( $\text{Mg}/\text{Al} = 4$ ) конверсия фурфурола достигает 90 %, а селективность по 2-(2-фурилметил)циклогексанону превышает 80 %.

### **Литература**

1. Mariscal R., Maireles-Torres P., Ojeda M., Sádaba I., López Granados M. *Energy Environ. Sci.*, 2016, *In Press*.

Работа выполнена с использованием оборудования Омского регионального ЦКП СО РАН и при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-04405.



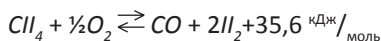
## РЕАЛИЗАЦИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ

**Митберг Э.Б.,<sup>а,б</sup> Кульчаковский П.И.,<sup>а</sup> Мордкович В.З.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов,  
142190, Москва, Троицк, Центральная, 7а, e-mail: mordkovich@yandex.ru

<sup>б</sup>ООО ИНФРА Технологии, 142190, Москва, Троицк, Центральная, 7а

Создание малотоннажных технологий по переработке природного газа непосредственно в районах добычи является актуальной задачей газохимии. Парциальное окисление может стать основой таких технологий, и в новейшей литературе есть много нового по исследованию этой реакции и основанного на ней технологического процесса.



Реализация парциального окисления в точности по показанному выше уравнению, как правило, невозможна, поскольку для предотвращения сажеобразования приходится добавлять в реакционную смесь некоторый избыток кислорода или воды. Даже при этом условии осуществить процесс в промышленном масштабе крайне непросто, так как необходимо поддерживать температуры свыше 1200°C во всей зоне реакции, а также эффективно закалять достигнутое при высокой температуре равновесие.

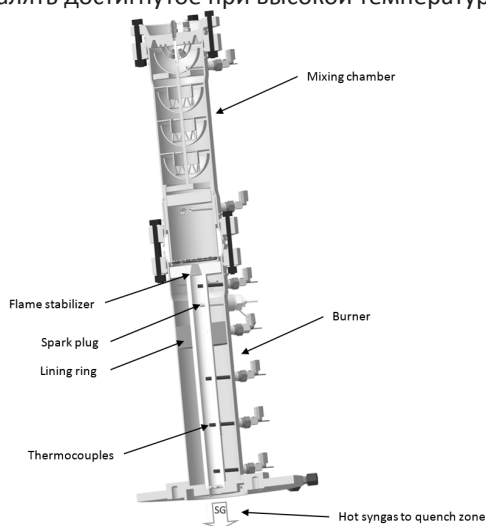


**Рисунок 1.** Реактор высокотемпературного парциального окисления

В настоящей работе описана экспериментальная установка с оригинальным реактором (см. Рис. 1), созданная для исследований процесса парциального окисления метана производительностью 8 н.м<sup>3</sup>/ч по синтез-газу. Процесс успешно реализован, получена зависимость состава синтез-газа от соотношения O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> в сырье, показана возможность контроля температуры реакции путем разбавления кислорода азотом.

## КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ОЗОНОЛИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОГО СЫРОГО БЕНЗОЛА

Михайлова Е.С.,<sup>а</sup> Исмагилов З.Р.<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup>Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,  
Институт углехимии и химического материаловедения,  
650000, Кемерово, проспект Советский, 18, e-mail: MihaylovaES@iccms.sbras.ru

<sup>б</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 5

Обессеривание углеводородных фракций сырого бензола коксохимической промышленности является актуальной задачей<sup>1,2</sup>.

В данной работе представлены результаты исследования каталитического озонлиза бензольной фракции, выделенной из сырого каменноугольного бензола. Выбор сырья, определен тем, что основные примеси, содержащиеся в сыром каменноугольном бензоле, такие как непредельные и сернистые соединения, полностью сосредотачиваются в головной бензольной фракции.

Процесс окисления проводили в потоке озон-кислородной смеси в реакторе барботажного типа, при температуре 25<sup>0</sup>С, концентрация озона смеси 30 мг/л, продолжительности процесса 1 час<sup>3-5</sup>. Объем катализатора, вводимого в реакционную смесь, составил 1 см<sup>3</sup>, а размер частиц – менее 1 мм. В качестве катализаторов были выбраны нанесенные на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образцы, содержащие в качестве активных компонентов Mg-Cr, Pd и Pt.

Анализ полученных данных показывает, что каталитическим окислением достигается снижение содержания непредельных и сернистых соединений. Наибольшая степень удаления сернистых соединений наблюдается в присутствии нанесенного хромита магния. При этом содержание сернистых соединений снижается на 90%.

### **Литература**

1. Семенова С.А., Михайлова Е.С., Исмагилов З.Р. *Кокс и химия*, 2013, **1**, 40.
2. Семенова С.А., Михайлова Е.С., Исмагилов З.Р., Лырщиков С.Ю. *Кокс и химия*, 2013, **6**, 36.
3. Михайлова Е.С., Исмагилов З.Р., Захаров Ю.А. *Вестник КузГТУ*, 2013, **5**, 66.
4. Михайлова Е.С., Исмагилов З.Р. *Вестник КузГТУ*, 2013, **5**, 73.
5. Михайлова Е.С., Лырщиков С.Ю., Исмагилов З.Р. *Химия в интересах устойчивого развития*, 2014 **22**, 313.

## КОНКУРЕНТНОЕ ИНГИБИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ГИДРОДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ И ГИДРИРОВАНИЯ НА НАНЕСЕННЫХ МОНО-, БИ- И ТРИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Ni(Co)MoS КАТАЛИЗАТОРАХ

**Можаев А.В., Коклюхин А.С., Никульшин П.А.**

*Самарский государственный технический университет,  
443100, Самара, Молодогвардейская, 244, e-mail: [aleks.mozhaev@gmail.com](mailto:aleks.mozhaev@gmail.com)*

Сегодня активно ведутся исследования по разработке катализаторов и технологий получения моторных топлив из возобновляемого углеводородного сырья. Существенной проблемой при гидропереработке смесового сырья с высокой концентрацией растительных компонентов является повышенное смоло- и коксообразование<sup>1-3</sup>. Разработка сульфидных катализаторов, обладающих высокой активностью в реакциях гидродесульфуризации (ГДС) и гидродеоксигенации (ГДО), а также стабильностью в процессе совместной гидропереработки растительного и нефтяного сырья, является актуальной задачей.

Целью работы являлось исследование конкурентного ингибирования реакций ГДС и ГИД кислородсодержащими соединениями в присутствии моно-, би- и триметаллических Ni(Co)MoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов.

Катализаторы были синтезированы методом пропитки по влагоемкости гранул γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с последующей сушкой при 110 °С в течение 5 ч. Полученные образцы исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и др. Каталитические свойства исследовали в гидроочистке модельных смесей, состоящих из дибензотиофена, нафталина, гваякола или додекановой кислоты.

Было установлено, что триметаллический NiCoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор проявляет большую активность в реакциях ГДС ДБТ и ГИД нафталина и в меньшей степени подвержен эффекту ингибирования целевых реакций, по сравнению с MoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **Литература**

1. Lappas A.A., Bezergianni S., Vasalos I.A. *Catalysis Today*, 2009, **145**, 62.
2. Bui V.N., Toussaint G., Laurenti D., Mirodatos C., Geantet C. *Catalysis Today*, 2009, **143**, 178.
3. Choudhary T.V., Phillips C.B. *Applied Catalysis A: General*, 2011, **397**, 12.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, 14-03-97079 и 15-33-20511.

## Разработка состава катионоактивной адгезионной присадки

**Мухаматдинов И.И., Фахретдинов П.С., Кемалов А.Ф.**

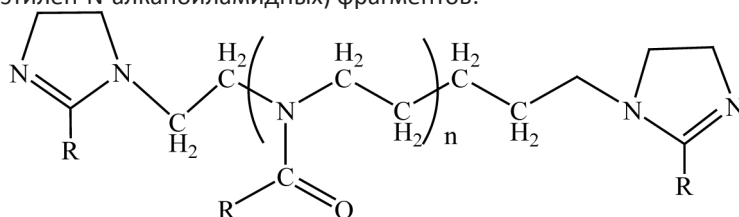
*Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
420111, Казань, Кремлевская, 4/5, e-mail: mc-gross@mail.ru*

Асфальтобетонные покрытия включают в себя два основных компонента: битум и минеральный материал. При этом битум выполняет функцию вещества, связывающего частицы минерального наполнителя в единое асфальтобетонное покрытие. Являясь неполярным, гидрофобным материалом, битум обладает высокими водоотталкивающими, водоизоляционными свойствами.<sup>1</sup>

Для обеспечения высокой адгезии битума к минеральным материалам используют адгезионные присадки, в качестве которых наиболее часто применяют катионные поверхностно-активные вещества (ПАВ).

При разработке состава катионоактивной адгезионной присадки мы использовали синтез новых производных бисимидазолинов, обеспечивающих высокую адгезию битума к минеральным материалам дорожных покрытий, улучшающих пластичность битумного вяжущего и обладающих повышенной (до 200-220 °С) термической стабильностью.

В результате впервые получены 1-(2<sup>1</sup>-алкилимидазолинил-1<sup>1</sup>)-2-[(2<sup>2</sup>-алкилимидазолинил-1<sup>2</sup>)поли(этилен-N-алканоиламидо)]этаны, в структуре которых два имидазолиновых цикла соединены спейсерами, содержащими от одного до нескольких (этилен-N-алканоиламидных) фрагментов:



где:  $R = \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 -$ ,  $n = 1-3$ .

Таким образом, для достижения поставленной цели проведен синтез новой эффективной адгезионной присадки, обладающей способностью повышать адгезию битума к минеральным материалам дорожных покрытий, имеющей также повышенную термическую стабильность.

### Литература

1. Read, J. The Shell bitumen handbook / J. Read, D. WhiteOak. - London: Thomas Telford publishing, 2003. - 406 p.

## **МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА НА ОСНОВЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВАКУУМНОМ ДИСТИЛЛЯТЕ**

**Назарова Г.Ю., Стебенева В.И., Шафран Т.А., Ивашкина Е.Н.**

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
634050, Томск, проспект Ленина, 30, e-mail: silko\_gy@mail.ru*

В технологии каталитического крекинга предпочтительным сырьем для получения высокого выхода бензиновой фракции является вакуумный дистилят с высоким содержанием насыщенных углеводородов<sup>1</sup>.

При контакте сырья с микросферическим цеолитсодержащим катализатором в лифт-реакторе, углеводороды вакуумного дистилята участвуют в реакциях крекинга парафиновых и нафтеновых углеводородов, перераспределения водорода, деалкилирования ароматических углеводородов и нафтенов, изомеризации, а также конденсации с образованием коксогенных соединений<sup>2</sup>.

Для разработки математической модели процесса каталитического крекинга на основании группового подхода необходима информация о качественном групповом и количественном составе перерабатываемого в процессе каталитического крекинга вакуумного дистилята.

В работе представлены результаты оценки распределения парафиновых и ароматических углеводородов вакуумного дистилята с применением жидкостно-адсорбционного хроматографического разделения, методов структурно-группового состава и хромато-масс-спектрометрии.

По результатам лабораторных исследований определен список превращений углеводородов в процессе каталитического крекинга и установлена термодинамическая вероятность реакций с применением методов квантовой химии. Результаты работы использованы при разработке математической модели реактора каталитического крекинга. С применением математической модели возможно прогнозирование состава и выходов продуктов крекинга в зависимости от состава перерабатываемого сырья и технологического режима работы реакторного блока (температура катализатора после регенерации, кратность циркуляции катализатора, расход сырья и пара в реактор).

### ***Литература***

1. Хаджиев С.Н. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. – М.: Химия, 1982, – 276с.
2. Липин П.В., Доронин В.П., Гуляева Т.И. *Нефтехимия*, 2010, Т. 50, 5, 372.

Работа в рамках гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых - докторов наук МД-5019.2016.8.

## ВЛИЯНИЕ ПРОМОТИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА СВОЙСТВА КОБАЛЬТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ

**Нарочный Г.Б.,<sup>а</sup> Савостьянов А.П.,<sup>а</sup> Яковенко Р.Е.,<sup>а</sup> Митченко С.А.,<sup>а,б</sup>  
Бакун В.Г.,<sup>а</sup> Сулима С.И.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Южно-Российский государственный политехнический университет  
имени М.И. Платова, 346428, Новочеркасск, Просвещения, 132,  
e-mail: narochgb@bk.ru

<sup>б</sup>Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,  
83114, Донецк, Р. Люксембург, 70

Важную роль в получении эффективных катализаторов синтеза Фишера-Тропша играет промотирование<sup>1</sup>. Нами обнаружено, что введение промотора  $Al_2O_3$  способствует увеличению активности кобальтовых катализаторов и селективности углеводородов в отношении фракции  $C_{5+}$ . Каталитические свойства системы  $Co-Al_2O_3/SiO_2$  представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Влияние промотора  $Al_2O_3$  на каталитические свойства  $Co/SiO_2$  катализатора

| Катализатор           | Температура, °C | Конверсия $CO$ , % | Селективность, % |           |          | Селективность $CO_2$ , % | Производительность, * кг/(м <sup>3</sup> <sub>кат</sub> ч) | Фактор роста цепи, α |
|-----------------------|-----------------|--------------------|------------------|-----------|----------|--------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------|
|                       |                 |                    | $CH_4$           | $C_2-C_4$ | $C_{5+}$ |                          |                                                            |                      |
| $Co/SiO_2$            | 213             | 49.0               | 15.4             | 6.6       | 77.4     | 0.6                      | 90.4                                                       | 0.91                 |
| $Co-0,4Al_2O_3/SiO_2$ | 213             | 51.1               | 10.8             | 9.3       | 79.5     | 0.4                      | 95.0                                                       | 0.89                 |
| $Co-1Al_2O_3/SiO_2$   | 214             | 53.9               | 10.7             | 8.4       | 80.1     | 0.7                      | 102.4                                                      | 0.89                 |
| $Co-2Al_2O_3/SiO_2$   | 219             | 46.2               | 17.6             | 7.7       | 74.2     | 0.6                      | 79.5                                                       | 0.88                 |
| $Co-3Al_2O_3/SiO_2$   | 217             | 22.7               | 23.5             | 13.7      | 62.0     | 0.8                      | 33.2                                                       | -                    |

\* $P = 2.0$  МПа,  $OSG = 1000$  ч<sup>-1</sup>

Оптимальной является добавка 1% массовой доли  $Al_2O_3$ .

### Литература

1. Yong-Hua Zhao, Yan-Jiao Wang, Qing-Qing Hao, Zhao-Tie Liu, Zhong-Wen Liu. *Fuel Processing Technology*, 2015, **136**, 87.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, (проект 14-23-00078) с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ).

## ГИДРОКРЕКИНГ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЬ И ВОЛЬФРАМ-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Онищенко М.И.,<sup>а</sup> Куликов А.Б.,<sup>а</sup> Максимов А.Л.<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup>Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 29, e-mail: onishchenko@ips.ac.ru

<sup>б</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3

Гидрокрекинг (ГК) вакуумного газойля (ВГО) – современный процесс глубокой переработки нефти, обеспечивающий производство средних дистиллятов. В ходе его происходит гидрогенолиз серо- и азотсодержащих соединений и реакции превращения углеводородов. Катализаторами служат бифункциональные системы, обладающие гидрирующей и крекирующей функцией, как правило, это металлы (Ni-W и/или Ni-Mo, или Pt, Pd), нанесенные на кислотную подложку – аморфный алюмосиликат, фторированная окись алюминия и, чаще всего, цеолиты. В состав большинства промышленных нанесенных катализаторов ГК входит цеолит Y, который обладает высокой кислотностью и повышенной стабильности за счет устойчивости к отравлению азотсодержащими соединениями. Кроме того, в качестве носителя используют высококремнистый цеолит Beta. В последнее время актуальной задачей становится получение ненанесенных катализаторов ГК<sup>1</sup>.

В работе сопоставлена активность и селективность Ni-W катализаторов в процессе ГК негидроочищенного ВГО, полученных двумя способами – методом традиционной пропитки носителей по влагоемкости и введением гидрирующих компонентов непосредственно в реакционную среду с формированием активной фазы *in situ*. В качестве кислотного компонента был использован ряд цеолитов Y и Beta с различными кислотными характеристиками. В качестве прекурсоров получения ненанесенных катализаторов использовали маслорастворимые соли  $W(CO)_6$  и  $NiC_{16}H_{30}O_4$ . Процесс проводили в реакторе периодического действия при давлении водорода 5 МПа, варьируя температуру процесса (380-400 °С), время контакта сырья с катализатором и соотношение катализатор/сырье. Осернение катализаторов проводили в реакционной зоне, вводя элементную серу в сырье.

### Литература

1. Hur Y.G., Kim M.-S., Lee D.-W., Kim S., Eom H.-J., Jeong G., No M.-H., Nho N.S., Lee K.-Y. *Fuel*, 2014, **137**, 237.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, соглашение 15-13-00123.

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ПРИ ДИВЕРСИФИКАЦИИ ПРОДУКЦИИ ИЗ НЕКОНДИЦИОННОГО ЖИРОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ**

**Пермякова И.А., Вольхин В.В., Казаков Д.А.**

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,  
614990, Пермь, Комсомольский проспект, 29, e-mail: zernina88@mail.ru*

Стабильность функционирования и перспективность развития современных химических производств во многих случаях обеспечиваются за счет диверсификации выпускаемой продукции. Такой подход вполне оправдан в отношении переработки некондиционного, переменного по составу жиросодержащего сырья и отходов пищевых производств. Потенциально такое сырье можно перерабатывать в эфиры жирных кислот (биодизельное топливо, биоразлагаемые растворители и компоненты многих химических продуктов), получать глицерин и его многочисленные производные. Основным подходом при выборе технологических схем и составов реакционных смесей в условиях многоплановых производств является математическое моделирование.

Перспективным методом решения поставленной задачи представляется расчет равновесных параметров многокомпонентных систем на основе модели UNIFAC. Однако классический вариант модели неудовлетворительно описывает равновесие в системах, компонентами которых являются высокомолекулярные жирные кислоты и их производные. Для получения более удовлетворительных результатов потребовалась корректировка энергетических параметров группового взаимодействия.

Осуществлено внесение корректив в модель, проведены теоретические расчеты фазовых равновесий в системах с участием высокомолекулярных жирных кислот и их производных, построены соответствующие фазовые диаграммы и на их основе проведен выбор составов многокомпонентных систем, удовлетворяющих решению задач диверсификации производства.

Результаты моделирования подтверждены на примере выбора составов систем при экстракции жирных кислот из растительных масел, этерификации свободных жирных кислот и трансэтерификации триглицеридов жирных кислот, включая выбор со-растворителей для гомогенизации систем с целью интенсификации процессов.



## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИСПЕРСНОСТИ И СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ КОКСОВ НА ПРОЦЕСС УДАЛЕНИЯ СЕРЫ И АЗОТА В ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ 1000-1600 °С.**

**Петровых А.П., Москалев И.В., Абатуров А.Л., Кисельков Д.М.**

*Институт технической химии УрО РАН, 614013, Пермь, акад. Королева, 3,  
e-mail:petrovynastya@mail.ru*

Коксы широко используются для создания на их основе различных продуктов: графитированных электродов, конструкционных графитов, анодных масс, сорбентов и т.п. Качество углеродных материалов зависит от таких показателей, как содержание золы, влаги, действительной плотности, электрического сопротивления, теплового расширения и т.д. Особое внимание обращают на содержание серы и азота, которые удаляются из кокса в широком температурном интервале 1200-1600 °С. При этом заготовки углеродных материалов вспучиваются, происходит интенсивное трещинообразование, снижаются плотность, прочность, тепло-, электропроводность и другие физико-механические характеристики.

Содержание гетероатомов в конечном продукте зависит от исходного сырья, температуры обработки, а также скорости нагрева и продолжительности процесса при коксовании и графитации.

Существуют следующие методы удаления серы из смесей ароматических углеводородов:

- Обессеривание с применением добавок;
- Гидрообессеривание;
- Термическое обессеривание.

Результаты исследований удаления азота показали, что заметное количество азота остается и продолжает выделяться вплоть до очень высоких температур (1400-1800 °С).

В рамках данной работы установлены закономерности удаления серы и азота в зависимости от микроструктуры углеродного материала, температуры обработки и их дисперсности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-04141 А.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ

**Пимерзин Ал.А.,<sup>а</sup> Никульшин П.А.,<sup>а</sup> Пискайкин С.П.,<sup>б</sup> Можаяев А.В.,<sup>а</sup> Пимерзин А.А.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Самарский государственный технический университет,  
443100, Самара, Молодогвардейская, 244, e-mail: al.pimerzin@gmail.com

<sup>б</sup>ООО «ПромСинтез», 443029, Самара, Губанова, 17

Процесс гидроочистки в нефтеперерабатывающей промышленности остается главным для удовлетворения потребностей современного общества в экологически чистых моторных топливах. Применяемые катализаторы гидроочистки эксплуатируются в жестких условиях и подвержены быстрой дезактивации. Для повторного использования отработанные катализаторы необходимо регенерировать, при этом традиционно применяемая на отечественных заводах технология окислительной регенерации не позволяет восстановить активность катализаторов больше, чем на 90-95%. Для эффективного использования регенерированных катализаторов гидроочистки степень восстановления активности должна составлять 98-99.5%.

Для эффективного восстановления активности отработанных СоМо катализаторов гидроочистки были использованы растворы органических комплексообразователей: карбоновые кислоты (лимонная, щавелевая) и многоатомные спирты (этиленгликоль, триэтиленгликоль, полиэтиленгликоль) в различных соотношениях и концентрациях.

В докладе показаны результаты исследования процесса реактивации отработанных промышленных и лабораторных образцов катализаторов гидроочистки с использованием различных пропиточных растворов и условий постобработки, а также результаты испытаний полученных реактивированных образцов.

Работа выполнена в рамках реализации программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы", соглашение № 14.577.21.0173.

## МОДИФИЦИРОВАННЫЙ УГЛЕРОДМИНЕРАЛЬНЫЙ СОРБЕНТ ИЗ САПРОПЕЛЯ

Платонова Д.С., Адеева Л.Н.

*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,  
644077, Омск, проспект Мира, 55А, e-mail: daria\_platonova@list.ru*

Несмотря на имеющееся большое разнообразие различных сорбционных материалов, разработка не только эффективных, но и недорогих сорбентов является актуальной задачей. Новое и еще недостаточно изученное направление – использование поверхностно-модифицированных материалов.

В качестве подложки нами был использован углеродминеральный сорбент (УМС) из сапропеля - повсеместно распространенного возобновляемого сырья - полученный термической обработкой при 350°C при доступе воздуха. УМС обладает мезо-макропористой структурой и содержит на своей поверхности силанольные группы, что придает ему свойства катионообменника и делает его перспективным для модифицирования.

Модификация сорбента проводилась нанесением на поверхность подложки полигексаметиленгуанидина (ПГМГ), содержащего аминокруппы, что придает модифицированному сорбенту свойства анионообменника. Нами исследовалась возможность сорбции палладия из солянокислых растворов, в которых палладий находится в форме  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ .

Концентрацию палладия в исходных и равновесных растворах определяли по фотометрической методике, с нитрозо-*R*-солью. В опытах, проведенных в статических условиях, были получены следующие результаты: величина статической емкости модифицированного УМС по палладию составляет  $57.2 \pm 0.1$  мг/г при pH 1, равновесие в системе достигается в течение 6 часов. Экспериментальные данные удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра.

В ИК-спектре после сорбции палладия происходит уширение полосы в области  $3391 \text{ см}^{-1}$ , связанное с валентными колебаниями OH-, NH-NH<sub>2</sub> - групп. Появление пика в области  $2474 \text{ см}^{-1}$  является следствием связи N-Me и указывает на то, что в таких условиях помимо ионного обмена сорбция протекает путем дополнительного комплексообразования. Вместе с тем наблюдаются изменения в области  $1632 \text{ см}^{-1}$  N-Me. Смещение полосы  $1038 \text{ см}^{-1}$  в длинноволновую область связано с валентными колебаниями связи C-N. Таким образом, изменения в ИК-спектре показывают, что сорбция палладия проходит с участием NH-групп и модификация УМС полигексаметиленгуанидином придает сорбенту способность сорбировать  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ .

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПЛАСТОВЫХ ВОД И СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ ИЗ МОРСКИХ НЕФТЕДОБЫВАЮЩИХ СКВАЖИН

Полякова Н.В., Трухин И.С., Задорожный П.А., Суховерхов С.В., Авраменко В.А.

*Институт химии ДВО РАН, 690022, Владивосток,  
проспект 100-летия Владивостока, 159, e-mail: nvpolyakova@mail.ru*

Определение химического состава пластовых вод и солеотложений в нефтедобывающих скважинах – важная аналитическая задача. Отложение солей приводит к порче насосных установок, закупориванию трубопроводов и внутренних поверхностей оборудования. Особенно значительным этот эффект становится в процессе заводнения пласта, когда морская вода из внешней среды смешивается с пластовой водой. Знание химического состава вод и осадков необходимы для выбора методик ингибирования солеотложения, а также очистки труб от уже образовавшихся в процессе эксплуатации отложений.

Методами ионной хроматографии, атомно-абсорбционной спектроскопии, энерго-дисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии и рентгенофазового анализа был определен химический состав морских и пластовых вод, а также неорганической части отложений солей морских нефтедобывающих скважин Сахалина. Общее содержание ионов в пластовых водах находится в пределах:  $\text{Cl}^-$  7,9 – 14,2,  $\text{SO}_4^{2-}$  0,01 – 1,3,  $\text{HCO}_3^-$  0,2 – 0,9,  $\text{Br}^-$  0,05 – 0,12 г/л. В состав отложений рассмотренных скважин входят труднорастворимые сульфаты и карбонаты щелочноземельных металлов, частицы песка и глины, продукты коррозии оборудования, вся эта смесь покрыта асфальто-смоло-парафиновыми веществами. Неорганическая часть составляет 30-60 % массы. В исследованных скважинах была выявлена четкая корреляция между химическим составом вод и солеотложений. Так, в одной из скважин при pH воды 8,6, высоком содержании гидрокарбонат-ионов (0,6 г/л) и низком сульфат-ионов (0,01 г/л) неорганическая часть отложений представлена карбонатами кальция (30-45%), магния (1%), стронция (0,5%), и сульфатом бария (2-10%), как наименее растворимой солью. В другой скважине, где у пластовой воды более низкий pH (7,8), концентрация  $\text{HCO}_3^-$  0,2 г/л,  $\text{SO}_4^{2-}$  2,6 г/л образуются сульфаты кальция (3-5%), магния (2-3%), бария (3-6 %), а карбонаты в осадке не обнаружены.

Полученные данные позволяют создавать химические модели для изучения механизмов отложений солей, а также выбора метода их удаления из нефтедобывающего оборудования.

## КЕТАЛИЗАЦИЯ ГЛИЦЕРИНА ЦИКЛОГЕКСАНОМ И АДАМАНТАНОМ

**Рамазанов Д.Н., Самойлов В.О., Нехаев А.И., Максимов А.Л.**

*Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, 119991, Москва,  
Ленинский проспект, 29, e-mail: ramazanov-d@mail.ru*

Кетали широко используются в органическом синтезе, в парфюмерии в качестве душистых веществ, в фармацевтике. В последнее время кетали глицерина предлагаются в качестве добавок, улучшающих свойства моторных топлив.

В продолжение наших исследований<sup>1,2</sup> изучена кетализация глицерина (побочный продукт производства биодизеля из растительного сырья) циклогексаноном и адамантаном в присутствии промышленных гетерогенных кислотных катализаторов (амберлист-35, цеолит-Y, цеолит-β). Взаимодействие осуществляли в мягких условиях (30 - 60°C, атмосферное давление, растворитель – метанол). В качестве примера (табл. 1) приведены результаты, полученные при 60 °С.

**Таблица 1.** Взаимодействие глицерина с кетонами.

*Условия экспериментов: циклогексанон – 2.00, адамантанон – 2.00, глицерин – 5.14 ммоль, метанол – 5.0 мл, катализатор – 0.1 г, температура - 60°C, время реакции 5 мин*

| Кетон         | Катализатор                     | Конверсия кетона, % | Выход кеталей, % |     |
|---------------|---------------------------------|---------------------|------------------|-----|
|               |                                 |                     | 1,2              | 1,3 |
| Циклогексанон | Амберлист-35                    | 76.3                | 75               | 1.3 |
|               | Цеолит-Y-CBV-760-H <sup>+</sup> | 74.3                | 73.0             | 1.3 |
|               | Цеолит-β-CP811TL-H <sup>+</sup> | 76.3                | 75.0             | 1.3 |
| Адамантанон   | Амберлист-35                    | 75.0                | 74.0             | 1.0 |
|               | Цеолит-Y-CBV-760-H <sup>+</sup> | 71.9                | 71.0             | 0.9 |
|               | Цеолит-β-CP811TL-H <sup>+</sup> | 60.7                | 60.0             | 0.7 |

### Литература

1. Хаджиев С.Н., Максимов А.Л., Рамазанов Д.Н., Нехаев А.И. Патент 2522764 РФ, 2014.
2. Samoilov V.O., Ramazanov D.N., Nekhaev A.I., Maximov A.L., Bagdasarov L.N. *Fuel*, 2016, **172**, 310.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы Президиума РАН 18 «Фундаментальные аспекты химии углеродной энергетики» (код программы I.П18, код исполнителя Х9717).

## КАТАЛИЗАТОРЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ИНТЕНСИВНОГО СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ C<sub>35+</sub> ИЗ СО И Н<sub>2</sub>

**Савостьянов А.П., Бакун В.Г., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б.,  
Сулима С.И., Земляков Н.Д., Салиев А.Н.**

*Южно-Российский государственный политехнический университет  
имени М.И. Платова, 346428, Новочеркасск, Просвещения, 132,  
e-mail: savostap@mail.ru*

Обобщены результаты исследований и внедрения в производство кобальтовых катализаторов с регулируемой селективностью по высокомолекулярным углеводородам. Катализаторы приготовлены методами соосаждения и пропитки синтетических и природных SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Определены области протекания процесса и способы регулирования селективности за счёт изменения условий массопереноса<sup>1</sup>.

Промотирование кобальта рением увеличивает активность и селективность по C<sub>5+</sub> с уменьшением средней молекулярной массы конденсированных углеводородов; введение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в Co/SiO<sub>2</sub> обеспечивает «квазимонодисперсное» распределение частиц кобальта по размерам, изменяет сорбционные свойства по СО и повышает селективность по C<sub>5+</sub><sup>3</sup>.

Интенсификация процесса синтеза возможна за счёт организации проточно-циркуляционной схемы<sup>4</sup>. Значительное увеличение производительности по углеводородам C<sub>35+</sub> наблюдается при повышении давления до 6 МПа.

**Таблица.** Показатели процесса синтеза углеводородов при 6 МПа

| Степень превращения СО, % | Селективность, %               |                 |                 | Производительность,<br>кг/(м <sup>3</sup> ·ч) |                     |
|---------------------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------------------------------------|---------------------|
|                           | C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> | C <sub>5+</sub> | CO <sub>2</sub> | по C <sub>5+</sub>                            | по C <sub>35+</sub> |
| 81,5                      | 16,2                           | 82,2            | 1,6             | 152,3                                         | 34,4                |

### **Литература**

1. Савостьянов А.П. и др. Катализаторы и технология синтеза углеводородов из СО и Н<sub>2</sub>. - Новочеркасск: ЮРГПУ(НПИ), 2015.- 247с.
2. Савостьянов А.П., Бакун В.Г., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б. Положительное решение по заявке на патент 2015123418/04(036519) RU, приоритет 15.06.2015.
3. Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Sulima S.I. u.a. Catalysis Today (2016). doi:10.1016/j.cattod.2016.02.037.
4. Savost'yanov A.P., Narochnyi G.B., Yakovenko R.E., Lapidus A.L. *Solid Fuel Chemistry*, 2014, Т. 48, 6, 404.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, соглашение 14-23-00078 с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии ЮРГПУ (НПИ)».

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ АЦЕТАЛЕЙ И КЕТАЛЕЙ ГЛИЦЕРИНА

Самойлов В.О., Максимов А.Л.

*Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 29, e-mail: ivanov@ips.ac.ru*

Простые эфиры глицерина – соединения, которые могут найти применение в качестве амфифильных растворителей<sup>1</sup>, гидротропов<sup>2</sup>, компонентов моторных топлив<sup>3,4</sup>. Простые эфиры могут быть получены из глицерина и спирта (олефина) с использованием кислотного катализатора. Реакция протекает в мягких условиях (50-100°C) при использовании *трет*-бутанола или изобутилена, в то время как для получения эфиров с этанолом, изопропанолом или *n*-бутанолом необходимы высокие температуры<sup>3,5,6</sup> (130-170°C), что ведет к возрастанию энергозатратности процесса и образованию побочных продуктов.

В то же время, образование кеталей и ацеталей глицерина протекает в мягких условиях (30-80°C) с хорошими выходами продукта. Ранее предложен ряд способов восстановления кеталей в простые эфиры: водородом в присутствии Pd/C и органической сульфокислоты<sup>7</sup> или с использованием донора водорода<sup>8,9</sup>.

Нами проведен скрининг гетерогенных бифункциональных катализаторов восстановления золькеталей (2,2-диметил-4-(гидроксиметил)-диоксан). Конкурирующей побочной реакцией является альдольная конденсация ацетона с последующим восстановлением, приводящая к метилизобутилкетону. Наибольшая селективность реакции (выход продуктов восстановления 23% мол.) получена на катализаторе Pd/Al-HMS (>90%), в то время как промышленный катализатор Amberlyst CH-28 продемонстрировал существенно более низкую селективность (58%). Реакция протекала в мягких условиях (50-100°C,  $p(\text{H}_2)=1-3$  МПа).

### Литература

1. S. Queste, P. Bauduin et al. Green Chem. 8 (2006) 822–830.
2. L. Moity, Y. Shi et al. J. Phys. Chem. B. 117 (2013) 9262–9272.
3. J.A. Melero, G. Vicente, et al. Bioresour. Technol. 103 (2012) 142–151.
4. V.O. Samoilov, D.N. Ramazanov et al. Fuel. 172 (2016) 310–319.
5. V.O. Samoilov, D.N. Ramazanov et al. Petr. Chem. 56 (2016) 144–149.
6. K.Y. Nandiwale, S.E. Patil et al. Energy Technol. 2 (2014) 446–452.
7. Y. Shi, W. Dayoub et al. Tetrahedron Lett. 50 (2009) 6891–6893.
8. Y. Shi, W. Dayoub et al. Tetrahedron Lett. 52 (2011) 1281–1283.
9. Y.-J. Zhang, W. Dayoub et al. Green Chem. 13 (2011) 2737.

## ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ КАТАЛИТИЧЕСКИМ ОКИСЛЕНИЕМ АЛЬФА-АЛКЕНОВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

**Селиванова Н.В., Бердникова П.В., Оленева П.В., Пай З.П.**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск,  
проспект Академика Лаврентьева, 5, e-mail: natas@catalysis.ru*

Карбоновые кислоты и их производные находят широкое применение в различных отраслях промышленности: химической, нефтехимической, агрохимической, фармацевтической, пищевой и парфюмерной. В настоящее время основные потребности предприятий РФ в карбоновых кислотах удовлетворяются за счет закупок по импорту. В связи с этим актуальным является создание экономически оправданных и экологически безопасных способов получения карбоновых кислот.

В работе проведены исследования по разработке новых подходов к синтезу алифатических монокарбоновых кислот путем каталитического окисления  $\alpha$ -алкенов – дешевых крупнотоннажных продуктов нефтехимии, получаемых в результате высокотемпературной олигомеризации этилена<sup>1</sup>.

Исследования проводили на примере реакций окисления октена-1, децена-1 и додецена-1 30 % водным раствором пероксида водорода в двухфазной системе с использованием бифункциональных катализаторов на основе пероксвольфраматыных комплексов<sup>2,3</sup>.



Cat:  $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ , Q:  $[\text{Bu}^n_4\text{N}]^+$ ,  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_{15}\text{Me}]^+$ ,  $[\text{MeOct}_3\text{N}]^+$ .  
R:  $n\text{-Me}(\text{CH}_2)_m$ ,  $m = 6, 8, 10$ .

Скрининг каталитических комплексов в реакциях окисления  $\alpha$ -алкенов C8 - C12 при 80 °C показал, что наиболее активным является  $[\text{MeOct}_3\text{N}]\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ . Установлено, что каталитическое окисление линейных  $\alpha$ -алкенов C8, C10, C12 эффективно протекает за 5 часов при 90 °C,  $[\text{Sub}] / [\text{Cat}] = 200$  и  $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Sub}] = 6$  с образованием гептановой, нонановой и ундекановой кислот, соответственно, с достижением выходов на уровне 92 - 95%.

### Литература:

1. Исаков Э.У. *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2013, **3**, 30.
2. Venturello C. et al. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 1985, **32**, 107.
3. Kochubey D.I. et al. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2013, **366**, 341.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00127-а.



## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Pd-Zn/Al}_2\text{O}_3$ В РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА

Смирнова Н.С.,<sup>а</sup> Шляпин Д.А.,<sup>а</sup> Глыздова Д.В.,<sup>а,б</sup> Афонасенко Т.Н.,<sup>а</sup> Темерев В.Л.,<sup>а</sup>  
Цырульников П.Г.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,  
644040, Омск, Нефтезаводская, 54, e-mail: dash@ihcp.ru

<sup>б</sup>Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,  
644077, Омск, проспект Мира, 55а

Этилен является ценным химическим сырьем для органического синтеза. Технологию американской фирмы Synfuels Int. Inc можно рассматривать как один из перспективных путей получения больших количеств дешевого этилена. Ключевой стадией в данном процессе является высокоселективное жидкофазное гидрирование ацетилена в этилен<sup>1</sup>. В качестве катализаторов этой реакции<sup>2</sup> используют нанесенный палладий, модифицированный Ag, Ga, In, Zn, Mn и т.д. Предполагается, что образование биметаллических фаз способствует увеличению активности и селективности данных катализаторов. Исследование является продолжением цикла работ, проводимых в ИППУ СО РАН, начиная с 2009 года<sup>3</sup>. В предыдущих работах авторами были изучены палладиевые и палладий-галлиевые системы, нанесенные на оксид алюминия и углеродный композит Сибунит.

Целью данной работы являлся сопоставительный анализ структурных особенностей и каталитических свойств систем  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pd-Zn/Al}_2\text{O}_3$ , нанесенных на различные модификации оксида алюминия, в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена до этилена в проточном режиме под давлением. В исследовании также приведены данные о влиянии содержания модификатора на активность катализаторов и их селективность по целевому продукту.

### Литература

1. Johnson M., Peterson E., Gattis S. *Patent 20070021638 A1 USA*, 2007.
2. Johnson M., Peterson E., Gattis S. *Patent US2011/0217781A1 USA*, 2011.
3. Smirnova N.S., Shlyapin D.A., Mironenko O.O., Anoshkina E.A., Temerev V.L., Shitova N.B., Kochubey D.I., Tsyruльников P.G. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 2012, **358**, 152.

Физико-химические исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН, Омск.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ В НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

Стопорев А.С.,<sup>а</sup> Манаков А.Ю.,<sup>а</sup> Косяков В.И.,<sup>а</sup> Шестаков В.А.,<sup>а</sup>  
Алтунина Л.К.<sup>б</sup>, Стрелец Л.А.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
630090, Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева, 3, e-mail: stopor89@bk.ru

<sup>б</sup>Институт химии нефти СО РАН, 634055, Томск, проспект Академический, 4

Освоение углеводородных ресурсов на Арктическом шельфе требует понимания процессов, протекающих в многофазных потоках нефть – рассол – попутный газ, перекачиваемых по промысловым трубопроводам. В условиях низких температур и высоких давлений здесь может происходить формирование сложных асфальтеносмоло-парафиновых отложений и газовых гидратов (ГГ). Влияние состава и свойств нефтяной фазы на нуклеацию, рост и разложение ГГ в нефтяных дисперсных системах в настоящее время интенсивно исследуется, однако, имеющиеся знания не всегда позволяют предсказывать физико-химические особенности поведения рассматриваемых систем.<sup>1</sup> Это может быть обусловлено следующими факторами: (1) возможное участие компонентов нефти в гидратообразовании; (2) влияние компонентов нефти, сорбирующихся на поверхности капель воды и гидратных частиц, на кинетические характеристики процессов образования и разложения ГГ; (3) влияние нефтяной матрицы на кинетические характеристики процессов образования и разложения ГГ (например, замедленная диффузия газа при разложении гидрата).

Данная работа направлена на изучение закономерностей и особенностей физико-химического поведения частиц ГГ в системах газ (метан, этан, пропан, диоксид углерода, смесь метан-этан-пропан) – вода – нефть (органическая жидкость).

### **Литература**

1. Sum A.K., Koh C.A., Sloan E.D. *8-th International Conference on Gas Hydrates*, 2014, Beijing.

Работа поддержана стипендиями Президента РФ молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики, в 2012-2014 гг. и 2015-2017 гг., СП-1636.2012.1 и СП-1804.2015.1.

## ОЦЕНКА УГЛЕЙ КУЗНЕЦКОГО БАССЕЙНА ПО ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ

**Субботин С.П.,<sup>а,б</sup> Черкасова Т.Г.,<sup>а</sup> Колмаков Н.Г.,<sup>б</sup> Неведров А.В.,<sup>а</sup> Папин А.В.,<sup>а</sup>  
Кошелев Е.А.,<sup>а</sup> Васильева Е.В.<sup>а</sup>**

*<sup>а</sup>Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева,  
650000, Кемерово, Весенняя, 28, e-mail: sybbotin@mail.ru*

*<sup>б</sup>ОАО «Кокс», 650021, Кемерово, 1-я Стахановская, 6*

В современных условиях к числу наиболее острых проблем для коксохимической промышленности относятся ухудшение качества сырьевой базы коксования и дефицит коксующихся углей<sup>1</sup>. Отрицательное влияние ухудшения состояния сырьевой базы на выход и качество продуктов коксования можно компенсировать повышением уровня управления качеством угольных шихт, которое прежде всего основывается на показателях химико-технологических свойств угля.

С этой целью кафедрой химической технологии твердого топлива института химических и нефтегазовых технологий Кузбасского государственного технического университета имени Т. Ф. Горбачева совместно с ОАО «Кокс» г. Кемерово проводятся исследования, направленные на изучение химико-технологических свойств углей Кузнецкого бассейна, выраженных показателями технического, петрографического и элементного анализа, а также показателями выхода химических продуктов коксования по ГОСТ 18635-73 «Угли каменные. Метод определения выхода химических продуктов коксования».

Анализ результатов проведенных исследований показал, что природа углей оказывает большое влияние на выход химических продуктов коксования. Помимо марки углей при составлении шихт для коксования необходимо учитывать комплекс факторов, определяющих как степень метаморфизма, так и элементный и петрографический состав углей. Результаты проведенных исследований и их анализ могут быть применены для прогнозирования выхода химических продуктов в процессе коксования по параметрам исходного сырья.

### **Литература**

1. Рубчевский В.Н., Чернышов С.А., Овчинникова А.И. *Кокс и химия*, 2009, **4**, 11.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки Российской Федерации №10.782.2014К.

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОКОВЕРСИИ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ДОБАВОК

Супранков К.А., Наливайко Е.Ю., Максимов А.Л.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: lavsnay@mail.ru*

На сегодняшний день известно много способов получения синтетической нефти из горючего сланца, однако основная их часть основана на термическом разложении керогена, что приводит к низкому качеству получаемых продуктов и невысоким выходам<sup>1</sup>. Внедрение в процесс различных каталитических добавок<sup>2</sup> и растворителей в совокупности с водородом позволяет существенно повысить и качество, и выход синтетической нефти.

В нашей работе было изучено влияние ряда каталитических добавок совместно с растворителем и без него. В качестве добавок использовались: нафтенат кобальта и тетраиомолибдат аммония, растворителем являлся толуол. Сырьем выступала смесь газойля и сланца в отношении 1:3, соответственно. Реакции проводились в стальных автоклавах при температурах 400 – 500 °С и избыточным давлением водорода в течение 1 часа. Полученный продукт подвергался последующей экстракции. Все образцы исследовались методами газовой хроматографии<sup>3</sup>, ЯМР и элементного анализа. Обе каталитические добавки благоприятно повлияли на качество получаемой синтетической нефти. Так, при температуре 480 °С добавление тетраиомолибдата аммония снизило содержание вакуумного газойля с 89% до 34%, увеличив при этом количество дизельной фракций. Использование добавок также позволило снизить содержание сернистых соединений в образцах, например, при 500 °С их количество упало в 1,5 раза для тетраиомолибдата аммония и почти в 2 для нафтената кобальта. Эффект улучшения качества продукта наблюдался и при других температурах. Использование толуола позволило увеличить выход синтетической нефти в некоторых экспериментах на 50%.

### **Литература**

1. Speight J. G. *Synthetic Fuels Handbook: Properties, Process, and Performance*. - McGraw-Hill, 2008.
2. Torels N. *Ind Eng Chem. Process Des Dev.*, 1986, **25**, 552.
3. Villalanti D. C. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2000, 6726.

## ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА ЗОЛЬКЕТАЛЯ

**Терехов А.В., Дмитриев Г.С., Занавескин Л.Н.**

*Институт нефтехимического синтеза имени А.В. ПАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 29, e-mail: dhe@bk.ru*

Золькеталь (2,2-диметил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолан) является новым экологически чистым оксигенатом<sup>1</sup>, производство которого может частично решить проблему использования октаноповышающих добавок предыдущего поколения, таких как метил-трет-бутиловый эфир и N-метиланилин. Получается золькеталь в результате реакции взаимодействия глицерина и ацетона в присутствии катализаторов кислотного типа.

Целью работы является разработка технологии промышленного получения золькеталья. Для достижения поставленной цели был проведен комплекс исследований по его синтезу на ряде гетерогенных катализаторов (катионообменная смола КУ-2-8, цеолиты бета: импортный CP814E и отечественный - производства Ангарского завода катализаторов и органического синтеза) и на гомогенных - минеральных кислотах. Изучена кинетика процесса на выбранных катализаторах, определены оптимальные условия проведения процесса. Изучены особенности выделения золькеталья из продуктов реакции, в том числе методами ректификации и экстракции. Показано, что в зависимости от качества глицерина, для предотвращения разложения золькеталья в процессе ректификации, в продукты реакции, полученные на гетерогенных катализаторах, необходимо добавлять щелочь в количестве ~0,001% масс. Выделение золькеталья методом экстракции возможно только после отгонки ацетона из реакционной смеси. Исследования показали, что наилучшей экстракционной способностью по отношению к золькеталю обладают ароматические соединения бензинов.

Разработано несколько принципиальных технологических схем получения золькеталья, в том числе с использованием реактора с неподвижным слоем гетерогенного катализатора, реактора смешения в присутствии гомогенного катализатора, с разделением продуктов реакции методом ректификации, а также с использованием экстракции.

В работе представлены полученные данные и обоснование выбора оптимальной технологической схемы с учетом минимальных расходных коэффициентов сырья и материалов, эксплуатационных и капитальных затрат.

### **Литература**

1. Mota C.J.A., Silva C.X.A., Rosenbach N. *Energy Fuels*, 2010, **24**, 2733.
2. Garcia E., Laca M., Perez E., Garrido A. *Energy and fuels*, 2008, **22**, 4274.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА С ЦЕЛЮ ПОЛУЧЕНИЯ БЕНЗИНА С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

**Трегубенко В.Ю.,<sup>а,б</sup> Удрас И.Е.,<sup>а</sup> Гуляева Т.И.,<sup>а</sup> Белый А.С.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,  
644040, Омск, Нефтезаводская, 54, e-mail: kalinina\_ihcr1@mail.ru

<sup>б</sup>Омский государственный технический университет,  
644050, Омск, проспект Мира, 11

Снижение содержания ароматических углеводородов, в том числе бензола, считается важной задачей при производстве современных моторных топлив.

Цель работы: изучить влияние кислотно-основных свойств поверхности оксида алюминия на каталитические свойства активной фазы Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора риформинга.

Одним из способов воздействия на каталитические свойства системы Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является процесс структурного модифицирования носителя, который позволяет изменять кислотно-основные свойства поверхности оксида алюминия.

Модифицированный носитель был получен обработкой раствором уксусной кислоты  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с последующим прокаливанием в токе воздуха при температурах 560-700°C. Катализатор представлял собой систему 0.25 %мас. Pt, 0.3 %мас. Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и по своему составу приближен к традиционному промышленному катализатору риформинга.

Образцы были исследованы с помощью методов термического (ТГА) и рентгенофазового анализа (РФА), низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, ИК-спектроскопии адсорбированного СО, термопрограммируемого восстановления H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-титрования.

Результаты каталитических испытаний показали, что синтезированный на модифицированном кислотами носителе Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор обеспечивает более низкое содержание ароматических углеводородов (55%мас.) в катализате по сравнению с традиционным (63 %мас.) с увеличением октанового числа продукта реакции.

Изучение физико-химических характеристик объектов исследования проведено с использованием приборной базы Омского регионального ЦКП СО РАН (ОмЦКП СО РАН).

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ НЕФТЯНОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ЕЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИИ

Туров Ю.П., Гузняева М.Ю., Лазарев Д.А.

*Сургутский государственный университет, 628400, Сургут, Ленина, 1,  
e-mail: yuri\_tom@rambler.ru*

При фракционировании нефти с целью исследования состава нативных компонентов стремятся использовать неdestructивные методы. При планировании данной работы для фракционирования нефтяной системы мы ориентировались на методы колоночной адсорбционной хроматографии, а также комплексообразование с  $\text{TiCl}_4$  тех нефтяных соединений, которые способны образовывать с ним нерастворимые в углеводородной среде комплексы.

В результате были обнаружены следующие неожиданные особенности поведения нефтяной системы: полученная при адсорбционном разделении нефти ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  IV степени активности, элюенты гексан, бензол, спиртобензольная смесь 1:3) бензольная фракция («бензольные смолы») при вторичном адсорбционном разделении в тех же самых условиях привела к получению вторичной гексановой фракции, углеводородный состав которой существенно отличался от состава гексановой фракции первичного разделения; в составе органической части разрушенного водой после выделения из нефти комплекса были обнаружены вещества, не способные образовывать устойчивые комплексы с  $\text{TiCl}_4$  — парафины и нафтенy.

При выполнении работы особое внимание уделяли контролю качества выполнения всех процедур — отмывке комплекса от следов углеводородных примесей исходной нефти, чистоте сорбента и элюентов при адсорбционном разделении. Обнаруженные особенности поведения нефтяной системы воспроизводились для всех исследованных образцов (5 нефтей различных месторождений Ханты-Мансийского автономного округа).

В докладе полученные результаты объяснены, исходя из представлений о нефти как термодинамически неравновесной системе, при воздействии на которую внешних факторов малой интенсивности — «мягких», неdestructивных методов фракционирования — она способна существенно изменять свое состояние. Особенности изменений состава объясняются в рамках представлений супрамолекулярной химии.

## ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ZNO НА ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЮ ПРОДУКТОВ КОНВЕРСИИ ВЫСОКОСЕРНИСТОЙ НЕФТИ В ПОТОКЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

**Федяева О.Н., Востриков А.А.**

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,  
630090, Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева, 1, e-mail: fedyayeva@itp.nsc.ru

В докладе представлены результаты<sup>1</sup> исследования конверсии тяжелой высокосернистой нефти (брутто-формула  $\text{CH}_{1.59}\text{N}_{0.01}\text{S}_{0.027}\text{O}_{0.03}$ ) при ее непрерывной подаче во встречный поток сверхкритической воды (СКВ) в условиях градиента температуры вдоль оси реактора (верх – 400°C, низ – 550°C) при 30 МПа. Растворенные в СКВ продукты стекали из реактора в коллекторы попеременно по двум параллельным магистралям, на одной из которых установлена нагретая до 400°C ячейка, заполненная наночастицами ZnO. Оксид цинка синтезирован<sup>2</sup> при прокачке СКВ через слой цинковой стружки при 400°C, 30 МПа. Выход летучих и жидких продуктов и остатка конверсии составил соответственно 23.5, 62.8 и 11.9% относительно массы нефти, поданной в реактор. Показано, что проточный режим конверсии и градиент температуры вдоль оси реактора обеспечивают быстрый вынос низкокипящих углеводородов встречным потоком СКВ из реактора, не подвергая их длительному тепловому воздействию, и увеличение степени разложения высокомолекулярных компонентов нефти, которые по мере осаждения в реакторе при постоянном увеличении температуры подвергаются более интенсивному термолизу с образованием низкомолекулярных веществ. Установлено, что при СКВ конверсии фракция асфальтенов в жидких продуктах уменьшается от 12 до 1% мас., а фракция насыщенных углеводородов увеличивается в 4–5 раз по сравнению с исходной нефтью. Состав жидких продуктов охарактеризован методами газожидкостной хроматографии, ИК и ПМР спектроскопии. Установлено, что при прокачке реагентов через ячейку с ZnO в результате взаимодействия серосодержащих продуктов с ZnO образуется ZnS при практически полном удалении  $\text{H}_2\text{S}$ , уменьшении атомного отношения S/C в групповых компонентах жидких продуктов и незначительном увеличении атомного отношения O/C в жидких продуктах.

### Литература

1. Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A. J. *Supercritical Fluids*, 2016, **111**, 121.
2. Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Shishkin A.V., Sokol M.Y., J. *Supercritical Fluids*, 2009, **48**, 161.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-03-00055.



## РАЗДЕЛЬНАЯ И КОМБИНИРОВАННАЯ КОНВЕРСИЯ ПРИРОДНЫХ БИОПОЛИМЕРОВ И НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

**Холодкова Е.М., Метревели П.К., Пономарев А.В.**

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071,  
Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: ponomarev@ipc.rssi.ru*

Известны многие технологические процессы, где природные полимеры подвергаются воздействию ионизирующих излучений. Это обуславливает повышенный интерес к исследованиям механизма радиоллиза биополимеров. Вместе с тем, в последние годы показано, что электронно-лучевая обработка высокомолекулярных природных соединений может играть существенную роль в создании продвинутых способов конверсии биомассы в жидкое топливо и полупродукты для тяжелого органического синтеза. В частности, при электронно-лучевой перегонке целлюлозы, лигнина и хитина удается получать экстремально-высокие выходы производных фуранов, бензодиолов и пиридинов, соответственно.

Во многих радиационно-химических процессах, связанных с переработкой углеводородного сырья возникает проблема подавления полимеризации. В настоящей работе исследовали влияние биополимеров (как источника ароматических антиоксидантов) на высокотемпературный радиоллиз тяжелого нефтяного сырья и растительных алкилатов.

В частности были проведены исследования по комбинированному облучению смесей нефтешлама с лигнином. Атмосферная разгонка при температуре до 500° С позволяет извлекать из нефтешлама лишь около половины органических компонентов. В свою очередь, электронно-лучевая разгонка в присутствии добавок лигнина позволяет трансформировать свыше 90% нефтешлама в углеводородные компоненты с пониженной молярной массой. Показано, что эффект лигнина, в частности, обусловлен его эффективным радиолитическим разложением с образованием различных бензодиолов, обладающих высокой способностью ингибировать радикальную и ионную полимеризацию. В присутствии лигнина интенсифицируется также преобразование липидов, кислых гудронов и восков в жидкое моторное топливо, при этом имеет место синергетическое повышение конверсии исходного углеводородного сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках соглашения № 14.607.21.0109 (RFMEF160714X0109) о предоставлении субсидии.

## КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ТЯЖЕЛЫХ И ОСТАТОЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Чалов К.В., Луговой Ю.В., Сульман Э.М., Сульман М.Г., Косивцов Ю.Ю.

Тверской государственный технический университет,  
170026, Тверь, набережная А. Никитина, 22, e-mail: sulman@online.tver.ru

Источником тяжелых и остаточных углеводородов являются отходы нефтепереработки, количество которых может достигать 8% от общего объема добычи<sup>1</sup>. Потенциально все тяжелые и остаточные углеводороды - мазуты, тяжелые нефтяные фракции, нефтешламы, битумы, дегти и т.д. - являются энергетически и химически ценным сырьем.

Методы переработки с получением газообразных и жидких топлив посредством термической переработки, являются более выгодным с экономической точки зрения. Среди термических методов каталитический пиролиз имеет ряд преимуществ: возможность получать ценные углеводороды с высокой теплотой сгорания, относительно невысокие температуры проведения процесса (400 - 650 °C), низкую чувствительность к составу сырья и замкнутый цикл процесса<sup>2</sup>.

Исследован процесс каталитического пиролиза тяжелых и остаточных углеводородов в присутствии хлоридов различных металлов (K, Na, Mg, Al, Fe(II), Fe(III), Zn, Co и Ni). Изучено влияние температуры процесса, состава исходного сырья, состава и содержания катализатора на выход и качество продуктов пиролиза.

Проведен термогравиметрический анализ на термовесах TG 209 F1 (NETZSCH) с различной скоростью нагрева (1, 5, 10, 15 и 20 °C/мин.) для определения кинетики процесса пиролиза.

Наибольшая степень конверсии в жидкие и газообразные продукты наблюдалась при использовании хлорида кобальта. Увеличение конверсии в газообразные и жидкие продукты в его присутствии составило 41,2 и 8,5 % (масс.), соответственно, по сравнению с некаталитическим процессом.

Использование катализатора  $\text{CoCl}_2$  в процессе пиролиза тяжелых и остаточных углеводородов приводит к изменению механизма деструкции и снижению энергии активации процесса на 20-30 кДж/моль.

### Литература

1. Курочкин А.К., Тамм Т. *Сфера нефтегаз*, 2010, **4**, 72.
2. Kaminsky W., Zorriquetta I.-J.N. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2007, V. 79, **1-2**, 368.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект RFMEFI57714X0149) и РФФИ.

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ГЕПТАНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>

**Шкurenok В.А.,<sup>а</sup> Смоликов М.Д.,<sup>а,б</sup> Яблокова С.С.,<sup>а</sup> Кирьянов Д.И.,<sup>а</sup> Белый А.С.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,  
644040, Омск, Нефтезаводская, 54, e-mail: shkurenok@ihcp.ru

<sup>б</sup>Омский государственный технический университет,  
644050, Омск, проспект Мира, 11

В связи с ужесточением экологических требований к товарным бензинам по содержанию ароматических углеводородов (не более 35 % об. для экологического класса К5) необходимо решить задачу по снижению их содержания<sup>1</sup>. Изомеризат является высокооктановым и экологичным компонентом современных бензинов. Изомеризация фракции C<sub>7</sub> (75-105°C), выделенной из широкой бензиновой фракции, позволит расширить сырьевую базу для получения изомеризата.

Катализаторы на основе WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> являются наиболее эффективными для реакции изомеризации н-гептана<sup>2</sup>. Ранее нами<sup>3</sup> проведены исследования по влиянию концентрации WO<sub>3</sub> в катализаторах Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> на их физико-химические характеристики и на каталитические показатели реакции изомеризации н-гептана. Помимо химического состава (содержания WO<sub>3</sub>, платины) оптимизированы условия приготовления катализаторов – температура прокалики носителя и температура прокалики катализатора в токе воздуха.

В настоящей работе изучено влияние условий проведения реакции изомеризации н-гептана (модельное сырье) на катализаторе Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, оптимального состава и приготовленного при оптимальных условиях, на показатели реакции. В качестве варьируемых параметров были выбраны температура (140-220 °C), давление (0,1-3 МПа) и объемная скорость подачи сырья (0,5-4 ч<sup>-1</sup>). Также проведены исследования по влиянию температуры восстановления катализатора на показатели реакции изомеризации н-гептана.

### Литература

1. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011.
2. Khurshid M., Al-Daous M., Hattori H., Al-Khattaf S.S. *Appl. Catal. A Gen.*, 2009, **362**, 75. 3. Shkurenok V.A., Smolikov M.D., Yablokova S.S., Kiryanov D.I., Belyi A.S., Drozdov V.A. *Procedia Eng.*, 2015, **113**, 62.

Физико-химические исследования катализаторов проведены с использованием оборудования Омского регионального ЦКП СО РАН (ОмЦКП СО РАН).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША В ПРОТОЧНО-ЦИРКУЛЯЦИОННОМ РЕЖИМЕ

**Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Савостьянов А.П.**

*Южно-Российский государственный политехнический университет  
имени М.И. Платова, 346428, Новочеркасск, Просвещения, 132,  
e-mail: jakovenko@lenta.ru*

Активность современных катализаторов синтеза ФТ позволяет проводить процесс при высоких нагрузках по синтез-газу ( $1000-5000 \text{ ч}^{-1}$ ), однако основным сдерживающим фактором в создании высокопроизводительных технологий синтеза ФТ является отвод образующегося тепла из зоны реакции.

В этой работе мы рассмотрели влияние циркуляции синтез-газа на каталитические свойства и распределение температуры по длине реактора.

Влияние циркуляции исследовали при давлении 2,0 МПа, ОСГ -  $500 \text{ ч}^{-1}$ , температуре в охлаждающей рубашки реактора -  $192^\circ\text{C}$  и степени превращения СО ( $X_{\text{CO}}$ ) - 50-52 %. Технологические параметры синтеза ФТ, полученные при разных кратностях циркуляции представлены в таблице 1. Установлено, что селективность и производительность катализатора по углеводородам  $\text{C}_{5+}$  увеличивается, а селективность по отношению к  $\text{CH}_4$  уменьшается с увеличением кратности циркуляции.

**Таблица 1.** Технологические параметры синтеза ФТ при различных кратностях циркуляции газа

| Кратность циркуляции | Линейная скорость, м/с | Конверсия CO, % | Селективность, % |                 | Производительность по $\text{C}_{5+}$ , $\text{кг}/(\text{м}^3_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$ |
|----------------------|------------------------|-----------------|------------------|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
|                      |                        |                 | $\text{CH}_4$    | $\text{C}_{5+}$ |                                                                                              |
| 10                   | 0.17                   | 50.2            | 20.0             | 66.6            | 33.2                                                                                         |
| 20                   | 0.34                   | 50.9            | 17.2             | 70.0            | 35.4                                                                                         |
| 50                   | 0.85                   | 51.7            | 14.0             | 76.3            | 39.3                                                                                         |

Таким образом, циркуляции синтез-газа может служить эффективным методом для интенсификации теплопередачи в трубчатых реакторах синтеза ФТ. В проточно-циркуляционном режиме достигается изотермичность каталитического слоя, повышается селективность по углеводородам  $\text{C}_{5+}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФ (проект 14-23-00078) с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ).

## НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ И СУЛЬФОКАТИОНИТОВ НА ОСНОВЕ АСФАЛЬТЕНОВ И СМОЛ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ

**Якубов М.Р., Грязнов П.И., Милордов Д.В., Якубова С.Г., Миронов Н.А., Борисов Д.Н.**

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, КазНЦ РАН,  
420088, Казань, акад. Арбузова, 8, e-mail: yakubovmr@mail.ru*

Одним из направлений решения проблемы рационального использования тяжелых нефтяных остатков являются их сульфирование и окисление с получением сульфокатионитов и сорбентов<sup>1</sup>. Однако до настоящего времени оставались не выявленными вопросы выбора нефтяного сырья для получения продуктов с повышенными сорбционными характеристиками.

Нами показано, что асфальтены и смолы тяжелых нефтей с повышенным содержанием сера-, азот- и кислородсодержащих структур являются лучшим сырьем для получения сульфокатионитов и сорбентов. Для повышения сорбционных характеристик сульфокатионитов нами разработаны новые подходы к их синтезу, позволяющие получать продукты со статической обменной емкостью до 3,39 мг-экв/г. Полученные сульфокатиониты не уступают по сорбционной емкости традиционным ионообменным материалам. Для экспрессной оценки сорбционных характеристик полученных сульфокатионитов нами показана применимость метода ИК Фурье спектроскопии.

Кроме того, путем окислительной термодеструкции асфальтенов и смол тяжелых нефтей водным раствором перкарбоната натрия нами получены оксидаты для очистки воды от органических веществ. Показано, что по степени извлечения фенола из водных растворов полученные оксидаты сопоставимы с активированным углем<sup>2</sup>.

Таким образом, на основе асфальтено-смолистых концентратов тяжелых нефтей могут быть получены высокоэффективные сульфокатиониты и сорбенты для различных процессов водоочистки и водоподготовки.

### **Литература**

1. Поконова Ю.В. Нефтяные остатки. – СПб. Рикон, 2008. - 219с.
2. Якубов М.Р., Якубова С.Г., Борисов Д.Н., Косачев И.П., Грязнов П.И., Усманова Г.Ш., Милордов Д.В., Романов Г.В. *Химия и технология топлив и масел*. 2015, **2 (588)**, 52.



# **ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ**

## КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА БУРЫХ УГЛЕЙ С ПОЛУЧЕНИЕМ ВОСКОВ И УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ.

**Антонюк С.Н., Торховский В.Н., Моралес Х.К., Шамгунов Т.Р.**

*Московский технологический университет,  
119571, Москва, проспект Вернадского, 86, e-mail: antonyuk2006@yandex.ru*

Одним из перспективных направлений нетопливного использования бурых углей и торфа является комплексная переработка сырья с получением в качестве товарной продукции буроугольных восков и адсорбентов различного назначения.

На первом этапе комплексной переработки бурого угля показана возможность увеличения выхода буроугольного воска до 11,8% на органическую массу угля после кислотной обработки и экстракции бензином<sup>1</sup>.

После обработки угля раствором соляной кислоты и экстракции восков бензином на следующем этапе твердый остаток подвергали карбонизации в диапазоне температур 500-1000 °С в токе азота с последующей активацией при температурах 500, 700, 900 °С смесью окислительного агента и азота. В качестве активирующих агентов использовали  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2O$ .

Показано, что карбонизация твердого остатка после экстракции позволила получить, в зависимости от условий процесса, карбонизат с удельной поверхностью более 30 м<sup>2</sup>/г и адсорбционной активностью по метиловому оранжевому 100-140 мг/г.

Активационная обработка окислительными агентами различной природы позволила регулировать степень окисления углерода (обгар), что определило свойства получаемых адсорбентов. Исследования показали, что в области низких степеней обгара (до 40%) получены адсорбенты с удельной поверхностью до 600 м<sup>2</sup>/г и адсорбционной активностью по метиловому оранжевому - 100-200 мг/г.

Проведение процесса с большей степенью обгара привело к получению адсорбентов с удельной поверхностью 300-450 м<sup>2</sup>/г и достижению адсорбционной активности 250 - 350 мг/г, что представляет интерес для практического применения.

### ***Литература***

1. Антонюк С.Н., Кравченко В.В., Федорова Г.А. и др. *Вестник МИТХТ*, 2014, **1**, 53.

Исследования проводили в рамках выполнения Государственного задания Министерства образования и науки РФ №2014/114, код проекта 564.



## УСКОРЕННЫЕ КЛИМАТИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА-6 С НАТУРАЛЬНЫМ КАУЧУКОМ

Даутова А.Н., Янов В.В., Зенитова Л.А.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
420015, Казань, Карла Маркса, 68, e-mail: alsu\_5572@mail.ru*

Проведены ускоренные климатические испытания для композиций на основе полиамида-6 (ПА), наполненных стекловолокном (СВ) в количестве 30 и 50% масс. с очищенным (НК-О) и неочищенным натуральным каучуком (НК-Н), который вводили в полимерную композицию в количестве 5 и 10 % масс. НК в композициях использовался как компонент, способствующий биоразложению материала.

Определение сопротивления материалов погодным условиям проводилось в камере искусственного климата Accelerated Weathering Tester модель QUV/spray with Solar Eye Irradiance Control фирмы Q-LAB (цикл G) по ASTM G 154.

Ускоренные климатические испытания имитировали разрушительные последствия продолжительного облучения полимерных материалов путем выдерживания образцов в условиях агрессивных погодных воздействий, таких как УФ излучение, тепло и влажность.

При использовании люминесцентных ламп UVA-340 было получено излучение в спектре с центром УФ в диапазоне длин волн от 295 до 365 нм. За счет температуры, контролируемой обогревателями, в камере обеспечивалась принудительная конденсация влаги.

Было проведено 20 циклов, продолжительностью 12 час. каждый. Каждый цикл состоял из УФ облучения – 8 час. при  $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , орошения водой – 15 мин. и конденсации влаги – 3 час. 45 мин. при  $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Изменения технологических и физико-механических показателей после ускоренных климатических испытаний для полимерных композиций на основе стеклонаполненного ПА с НК больше, чем без него, при этом для образцов с НК-Н больше, чем с НК-О. Для всех образцов наблюдаются изменения показателей: снижение прочности при разрыве на 21-31 %, увеличение относительного удлинения при разрыве на 10-39 %, снижение модуля упругости на 31-44 %. Существенно увеличивается показатель текучести расплава композиций, содержащих НК-Н для ПА СВ 30 % масс. на 30 %, а для ПА СВ 50 % масс. на 42 % по сравнению с контрольными образцами.

## ЭФФЕКТИВНОСТЬ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ КОМПОЗИЦИЙ БЕЗЗОЛЬНЫХ ДИТИОФОСФАТОВ С ДЕТЕРГЕНТАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В СРЕДЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ МАСЕЛ

Золотов В.А.

ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России», 121467, Москва,  
Молодогвардейская, 10, e-mail: 25gosniihim@mil.ru

На ужесточение экологических норм и эффективность систем очистки отработанных газов автомобильных двигателей оказывает влияние содержание сульфатной золы в маслах, определяемой количеством в их составе металлсодержащих присадок – дитиофосфата цинка, а также сульфонатов, салицилатов и фенолятов кальция (детергентов).

Эквивалентная по функциональному действию замена традиционного вторичного антиоксиданта в составе масел – диалкилдитиофосфата цинка, осуществлена подбором беззольных гетероорганических соединений<sup>1-3</sup>. Проведен комплекс экспериментальных исследований антиокислительных свойств минеральных и синтетических масел, содержащих композиции нефтяных и синтетических детергентов различной основности с беззольными дитиофосфатами – аминными солями диалкилдитиофосфорной и диалкилфенилдитиофосфорной кислот с радикалами различного строения.

Поведение беззольных дитиофосфатов при окислении в композициях с детергентами существенно отличаются друг от друга. Показательно, что в минеральном масле накопление продуктов окисления в присутствии аминной соли диалкилдитиофосфорной кислоты в смесях с детергентами протекает медленнее, чем в присутствии аминной соли диалкилфенилдитиофосфорной кислоты. При оценке антиокислительных свойств композиций в условиях каталитической термоокислительной деструкции установлено, что эффективность беззольных дитиофосфатов в композиции с детергентами различной природы и синергизм их ингибирующего действия разнонаправлены в среде минерального и синтетического масел в зависимости от строения алкильного радикала, что следует учитывать при разработке пакетов присадок к малозольным маслам.

### Литература

1. Spikes H. *Lubrication science*, 2008, **20**, 103-136.
2. Бакунин В.Н., Золотов В.А., Буяновский И.А., Золотов А.В. *Трение и смазка в машинах и механизмах*, 2009, **8**.
3. Золотов В.А., Бартко Р.В., Марандыкина С.О. *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2015, **9**, 22.

## АНАЛИЗ СОСТАВА СИНТЕТИЧЕСКОГО МОТОРНОГО ТОПЛИВА ИЗ УГЛЯ

**Кажденбек А.О., Каирбеков Ж.К., Мылтыкбаева Ж.К.**

*Казахский национальный университет имени аль-Фараби,  
050040, Алматы, Республика Казахстан, проспект аль-Фараби, 71,  
e-mail: oilcoal@mail.ru*

В настоящей работе приведены данные по исследованию вещественного состава бензиновых фракций, полученных гидрогенизацией угля месторождения Каражыра (Республика Казахстан).

При гидрировании угля получили угольные дистилляты с выходом жидких продуктов 51,7% в интервалах температур: 80-180 °С, 180-250 °С, 250-320 °С. Отмечено, что с повышением температуры кипения в составе фракции увеличивается содержание углерода и уменьшения содержания водорода. С увеличением температуры кипения угольного дистиллята соответственно растут плотность и показатель преломления. Это объясняется повышенным содержанием тяжелых углеводородов и смолистых веществ в высококипящих фракциях.

На основании анализа индивидуального группового углеводородного состава бензиновой фракции, полученной на цеолите, установлено, что содержание в ней парафинов составило 32,4 %, изопарафинов 29,2 %, в том числе 39 видов двух, трех и четырехзамещенных углеводородов. В отсутствии катализатора отмечено содержание 25 изопарафинов. Следовательно, в присутствии катализатора идет углубленный процесс гидрогенизации угля. Содержание наftenовых углеводородов составило 9,5 %, олефинов 0,66% (в отсутствии катализатора – 5,9 %, на боксите 7,07%,)

Содержание бензола в этой фракции в отсутствии катализатора составило 0,4%, поэтому необходимо отметить, что полученная в присутствии цеолитного катализатора, бензиновая фракция не содержит в свободном виде бензол и полициклические ароматические углеводороды. Это свидетельствует об эффективности цеолитного катализатора. Однако из-за того, что в составе угольного дистиллята сохраняются неустойчивый азот, кислородсодержащие соединения, а также способные полимеризоваться ненасыщенные углеводороды, полученный бензин нельзя напрямую использовать в качестве моторных топлив, необходимо проводить процессы гидроочистки (гидропереработки). Основываясь на этом дальнейшие исследования будут вестись в этом направлении.

Настоящее исследование было выполнено при финансовой поддержке МОН РК (проект №32 от 12.02.2015г. по теме “Разработка технологии гидроочистки дизельных фракций нефти, “угольной нефти” и их смесей с использованием новых подходов классической и зеленой химии”).

## АДАМАНТАНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ – СВИДЕТЕЛЬСТВА ОБРАЗОВАНИЯ НЕФТИ В ПОТОКЕ ГЛУБИННЫХ ФЛЮИДОВ

Лифшиц С.Х., Чалая О.Н.

Институт проблем нефти и газа СО РАН,  
677007, Якутск, Автодорожная, 20, e-mail: s.h.lifshits@ipng.ysn.ru

В составе нефти находят вещества, относящиеся к биомаркерам, исследование которых позволяет по-иному взглянуть на процессы формирования газонефтяных залежей. Это – углеводороды адамантанового ряда. В живых организмах их нет. В эксперименте в проточной системе они легко образуются при достаточно низких температурах (200°C), благодаря изомеризации трициклических углеводородов на катализаторах типа кислот Льюиса.<sup>1-2</sup> Распределение между гомологами адамантанов в эксперименте и в нефти очень близко и сильно отличается от термодинамически равновесного, соответствуя квазиравновесному состоянию или кинетическому равновесию.<sup>1-2</sup> Адамантаны найдены практически во всех нефтях. Количественное содержание их может значительно колебаться и зависит от химического типа нефти. Так в нефтях нафтенового типа их больше, в парафиновых меньше. Однако характер распределения гомологов адамантана всюду однотипен. Исследование состава и распределения адамантанов в различных генетических типах нефтей и газоконденсатов Западной Якутии (конденсат Средневилюйского месторождения из горизонта  $T_1$ -III; нефть Мастахского месторождения из горизонта  $J_1$ -I, генетически связанная с органическим веществом континентальных фаций; венд-кембрийские нефти Талаканского и Иреляхского месторождений, генерированные органическим веществом морских фаций) также служат тому примером.

Во всех случаях соотношения в содержании различных гомологов адамантанов определяются кинетическими факторами протекания реакции. Это значит, что процесс формирования газонефтяных залежей, по-видимому, должен протекать в открытых системах, что хорошо согласуется с предлагаемой нами моделью нефтегазообразования. Согласно этой модели преобразование органического вещества осадочных пород может протекать не только за счет катагенетических преобразований, длящихся сотни тысяч и миллионы лет, но и благодаря быстрым механохимическим каталитическим превращениям в ходе миграции микронефти в потоке глубинных флюидов, находящихся в сверхкритическом состоянии.<sup>3</sup>

### Литература

1. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. - М.: Наука, 1984. - 263с.
2. Багрий Е.И. Адамантаны. - М.: Наука, 1989. - 264с.
3. Лифшиц С.Х. Вестник РАН, 2009, 79, 3, 261.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛАТЕРАЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ НЕФТЕШЛАМА

**Мусагалиева Г.Б., Каргина К.В., Джигола Л.А.**

*Астраханский государственный университет,  
414056, Астрахань, Татищева, 20а, e-mail: musagalieva\_gulya@mail.ru*

Выявление динамики и характера диффузии нефтепродуктов в почве важно для прогноза негативных последствий нефтяного загрязнения<sup>1</sup>.

Диффузию нефтешлама исследовали в горизонтальном слое почвы. Определение содержания нефтепродуктов (в граммах) в почве проведены методом экстракции по Сокслету<sup>2</sup>. Испытания велись при комнатной температуре +24°C (297 K).

Методы определения коэффициентов диффузии в почве основаны на обработке экспериментальных данных по диффузии, которые могут быть получены разными способами, при помощи соответствующих решений уравнений диффузии. Различают следующие методы определения коэффициентов диффузии: 1) с использованием стационарного потока вещества через почву; 2) метод времени запаздывания; 3) с использованием нестационарного потока.

**Таблица 1.** Коэффициенты латеральной диффузии ( $D$ ) нефтешлама, при  $T = 297K$

| Метод определения коэффициентов диффузии | Среднее значение $D$ , $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ |
|------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Метод стационарного потока               | $1,88 \cdot 10^{-10}$                                   |
| Метод времени запаздывания               | $2,98 \cdot 10^{-9}$                                    |
| Метод нестационарного потока             | $7,99 \cdot 10^{-7}$                                    |

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что концентрация диффундирующего нефтешлама при горизонтальной диффузии уменьшается линейно со временем.

Диффузия нефтешлама в почве при комнатной температуре может быть описана рассматриваемыми математическими моделями: законом Фика;  $C=f(t)$ ;  $\ln C=f(l^2)$ .

Полученные результаты свидетельствуют о том, что диффузия носит нестационарный характер. Время установления стационарного потока при средней температуре 24°C составляет более четырех месяцев.

### **Литература**

1. Рогозина Е. А., Шиманский В.К. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*, 2007, **2**, 16.
2. ГОСТ 30529-97. Порошки металлические со смазкой. Определение смазочных веществ методом экстракции по Сокслету. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2001. – 7с.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОПУСТИМОГО СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕОТХОДОВ В ПОЧВАХ НА ОСНОВЕ БИОТЕСТИРОВАНИЯ

Мусагалиева Г.Б., Каргина К.В., Джигола Л.А.

*Астраханский государственный университет,  
414056, Астрахань, Татищева, 20а, e-mail: musagalieva\_gulya@mail.ru*

Проблема повышения экологической безопасности при обращении с отходами нефтедобычи актуальна в каждом нефтедобывающем регионе. При всем многообразии технологий и способов утилизации такого рода отходов существуют два принципиально разных направления их переработки: а) способы утилизации без предварительного выделения полезных компонентов; б) способы, основанные на использовании отходов как ресурсного потенциала (вторичного сырья) и позволяющие получить ценные нефтепродукты и другие компоненты. В этом случае остаток после извлечения нефтепродуктов следует рассматривать как условно экологически безвредный, который можно использовать в качестве строительного материала, при производстве керамзита, тротуарных плит, отсыпки дорог и т.п.

Изучение влияния утилизированного в почве нефтешлама и отмытого нефтегрунта на тест-объект с целью определения их допустимого содержания проводили в лабораторных условиях «контактным методом»<sup>1</sup>. Использовались стандартные образцы почвы массой 230 г. Объектом исследования выбраны семена пшеницы. Почва в сосуде с контролем оставалась без изменений, тогда как в другие образцы почвы добавляли нефтешлам и отмытый нефтегрунт в различных соотношениях. Постановка опытов в лабораторных условиях осуществлялась при естественном освещении, при поддержании влажности почвы на уровне 60% от полной влагоёмкости. Учёт биомассы, длины корней и определение фотосинтетических пигментов (ФСП)<sup>2</sup> в тест-растениях проводили на 25-й день после появления всходов. Всхожесть семян, биомасса растений и длина корней являются наиболее распространенными показателями, на основании которых проводят оценку токсичного воздействия вносимого в почву нефтешлама или замазученного грунта. Полученные результаты и анализируемые зависимости позволяют отметить, что допустимое содержание нефтешлама и отмытого нефтегрунта в почве составляет 3 г/кг и 80 г/кг, соответственно.

### **Литература**

1. ФР 1.39.2006.02264 «Методика выполнения измерений всхожести семян и длины корней проростков высших растений для определения токсичности техногенно-загрязнённых почв («контактным» методом)».
2. Барсукова В.С. Физиолого-генетические аспекты устойчивости растений к тяжелым металлам: Аналит. обзор / СО РАН. ГПНТБ. – Новосибирск, 1997. - 63с.

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В МАЗУТЕ В ПРИСУТСТВИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ СУСПЕНЗИИ НИКЕЛЯ

Мустафин И.А.,<sup>а</sup> Судакова О.М.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
450062, Уфа, Космонавтов, 1, e-mail: iamustafin@gmail.com

<sup>б</sup>Башкирский государственный университет, 450074, Уфа, 3. Валиди, 32

В предыдущих работах<sup>1</sup> термографическими исследованиями мазута западносибирской нефти с добавкой 2-этилгексаноата никеля нами было установлено, что при температурах, выше температуры разложения 2-этилгексаноата никеля изменяется характер деструктивных процессов, протекающих при термическом воздействии. Образец мазута с добавкой 2-этилгексаноата никеля уже при температуре 454°C практический полностью превращается в испаряемые при этих условиях продукты, в то время как из образца мазута без такой добавки даже при температуре 477°C улетучивается только около 80% исходной массы. В результате исследований образцов, полученных при термическом воздействии до 300°C на мазут, содержащий 2-этилгексаноата никеля, методом атомно-силовой микроскопии было установлено образование наночастиц никеля<sup>2</sup>. Условия процессов, протекающих, например, при разгонке мазута, будут значительно отличаться от условий процессов, протекающих в образце мазута при термографических исследованиях. Было весьма интересно, к каким последствиям может привести наличие 2-этилгексаноата никеля в нефти и нефтепродуктах при их разгонке.

В качестве объекта исследований был выбран мазут западносибирской нефти. Разгонку мазута по Энглеру проводили согласно ГОСТ 2177-99 на аппарате ПЭ-7510. Разгонкой мазута западносибирской нефти, содержащего 0,3% масс 2-этилгексаноата никеля, по Энглеру установлено, что 49,66% масс углеводородов отгоняется с температурой кипения до 350°C, а 16,78% масс - 350-360°C. Йодное число фракции, выкипающей до 350°C, составляет 0,34, а фракции 350-360°C - 0,24 г J<sub>2</sub> на 100г. Низкое содержание олефиновых углеводородов в продуктах отгонки и малое количество по весу газообразных продуктов свидетельствуют о несхожести данного процесса с обычным терморекингингом.

### **Литература**

1. Галиахметов Р.Н., Мустафин А.Г. Патент 2472842 РФ, 2013.
2. Галиахметов Р.Н., Мустафин А.Г. Патент 2486130 РФ, 2013.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 15-13-001115.

## ПЕРОКСИДНОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

**Мылтыкбаева Ж.,<sup>а</sup> Анисимов А. В.,<sup>б</sup> Каирбеков Ж.,<sup>а</sup> Мукталы Д.<sup>а</sup>**

*<sup>а</sup>Казахский национальный исследовательский технический университет имени  
К.И. Сатпаева, 050013, Алматы, Республика Казахстан, Сатпаева, 22*

*<sup>б</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: oilcoal@mail.ru*

Республика Казахстан обладает значительными объемами добычи нефти, имеющими в ближайшей перспективе тенденцию к росту, что обуславливает необходимость интенсивного развития нефтеперерабатывающей промышленности. Поэтому очистка нефтяных фракций от повышенного содержания сернистых соединений и аренов является актуальной задачей.

В данной работе для очистки дизельной фракции использовался пероксид водорода в присутствии различных солей переходных (Mo, V, W) металлов в качестве катализаторов в варианте двухфазной системы, что позволяло окислять сернистые соединения и удалять их в мягких условиях (20°C, 2 часа,  $H_2O_2:S=2:1$ , Me:S=1:100).

Результаты показывают, что после проведения окислительного обессеривания дизельной фракции изменяется ее фракционный состав. Например, в присутствии молибдата натрия начальная температура кипения снизилась с 205°C до 188°C, в присутствии метаванадата аммония до 190°C и вольфрамата аммония до 192 °C. Температура вспышки дизельной фракции с 87°C снизилась после проведения процесса окислительного обессеривания в присутствии катализаторов (Mo, V, W), соответственно до 75; 78 и 81°C. В присутствии тех же катализаторов кинематическая вязкость и плотность дизельного топлива снизились с 3,9580 до 3,3884 мм<sup>2</sup>/с, а также плотность с 860,4 до 834 кг/м<sup>3</sup>. По сравнению с исходным дизельным топливом цетановое число повысилось в присутствии катализатора молибдата натрия с 47,5 до 56, а в присутствии метаванадата и вольфрамата аммония до 55,6.

По результатам хроматографического анализа общей тенденцией после окислительного обессеривания является снижение суммарного содержания углеводородов C<sub>21</sub>-C<sub>31</sub> с 13,6% до 11,4%, при этом не выявлено присутствие более тяжелой фракции C<sub>31</sub> и происходит значительное увеличение общей доли углеводородов C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> с 83,6% до 87,4%. Из соединений переходных металлов (Mo, V, W) наиболее высокую каталитическую активность показывают соединения молибдена. Окислительное обессеривание прямогонного дизельного топлива на основе катализаторов снижает общее содержание серы на 43%, что приводит к сырью с низким содержанием серы, позволяющее уменьшить затраты на процессы гидрокрекинга и изомеризации.



## ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА ДЛЯ ОБЕССЕРИВАНИЯ НЕФТИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ЖАНАЖОЛ»

**Мылтыкбаева Ж.К., Каирбеков Ж.К., Сейсембекова А.Б., Кансейтова Д.К.**

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби,  
050040, Алматы, Республика Казахстан, проспект аль-Фараби, 71,  
e-mail: oilcoal@mail.ru*

В данной работе рассмотрены нетрадиционные способы углубления переработки нефти месторождения «Жанажол» с целью очистки от серы.

Процесс окислительного обессеривания нефти с использованием ультразвука (22 кГц) проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении в присутствии катализатора и окислителя (озоно-воздушная смесь). В качестве катализатора нами использован Ni-скелетный катализатор, полученный из сплава Ni-Al-Fe-Cr-Ti (51,1%, 46,9%, 0,075%, 0,8593%, 0,914%).

Результаты эксперимента показали, что перспективным способом очистки нефтепродуктов от серы является ступенчатая периодическая обработка в ультразвуковом поле в присутствии катализатора и окислителя (озоно-воздушная смесь, 0,125% мл/мин) с последующим удалением очищенной части нефти. В отсутствие катализатора ультразвуковая обработка не приводит к заметному снижению содержания серы в нефти.

В ходе наших исследований количество серы снизилось после двух циклов такой обработки в присутствии Ni-скелетного катализатора. А также показано, что после проведения процесса наблюдается разделение нефти на четыре слоя: водная фаза, очищенная нефть, водно-углеродная эмульсия и катализатор.

В результате ультразвуковой обработки выход бензиновой фракции повысился с 15,6 до 21,9 масс.%, а дизельной фракции – с 47,7 до 58,6 масс.%. А также наблюдается снижение количества серы в нефтепродуктах: бензиновой фракции - до 0,1240 масс.% и дизельной фракции – до 0,6140.%.

Установлено, что применение ступенчатой периодической обработки в ультразвуковом поле в присутствии катализатора и окислителя является потенциально весьма эффективным методом повышения качества нефти и нефтепродуктов, позволяющим целенаправленно изменять их химический состав, снижая содержание сероорганических соединений в нефти на 62%.

Настоящее исследование выполнено при финансовой поддержке МОН РК (проект №32 от 12.02.2015г. по теме «Разработка технологии гидроочистки дизельных фракций нефти, «угольной нефти» и их смесей с использованием новых подходов классической и зеленой химии»).

## ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕРМИЧЕСКИХ (ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ) ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ АКТИВАЦИЕЙ ФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

**Торховский В.Н.<sup>а</sup>, Антонюк С.Н.<sup>а</sup>, Воробьев С.И.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Московский технологический университет,  
119571, Москва, проспект Вернадского, 86, e-mail: antonyuk2006@yandex.ru

<sup>б</sup>Первый Московский государственный медицинский университет имени  
И.М. Сеченова, 119991, Москва, Трубецкая, 8/2

Увеличение глубины переработки нефтяного сырья достигают, в частности, физическими методами (радиолизом, фотолизом, кавитацией) его активации в конденсированной фазе. Поглощенная в процессе активации энергия при последующем тепловом воздействии в рамках традиционных термических (термокаталитических) технологий высвобождается, инициирует и интенсифицирует химические превращения деструктивной направленности. Этому же способствуют разрушение надмолекулярной структуры сырья и ослабление межатомных связей в молекулах при кавитации.

Экспериментально показано, что при висбрекинге прямогонного мазута за счет предварительного облучения пучком активных электронов (поглощенная доза 100 кГр) на 27% увеличился выход жидких дистиллятов<sup>1</sup>. Фотоиницированное ( $\lambda = 254\text{ нм}$ ) окисление прямогонного мазута при последующем низкотемпературном крекинге привело к повышению на 46% выхода дистиллятных фракций<sup>2</sup>. При атмосферно-вакуумной перегонке активированного мазута<sup>3</sup> (многоцикловая кавитация, 10 циклов при  $P_{\text{сж}} = 20\text{ МПа}$ ), сопровождающейся деструкцией, получен выход дистиллятов, на 21% превышающий начальный, а из нефти<sup>3</sup> (1 цикл при  $P_{\text{сж}} = 20\text{ МПа}$ ) выше на 9%. Эффективность каталитического крекинга вакуумного газойля повысилась после кавитационного воздействия (1 цикл при  $P_{\text{сж}} = 40\text{ МПа}$ ). Выход целевых продуктов ( $C_3$ - $C_4$ , бензина, легкого газойля) увеличился на 10% суммарно<sup>4</sup>.

### Литература

1. Лихтерова Н.М., Лунин В.В., Торховский В.Н. и др. *ХТТМ*, 2005, **5**, 10.
2. Торховский В.Н., Кравченко В.В., Антонюк С.Н. и др. *Технологии нефти и газа*, 2016, **1**, 22.
3. Торховский В.Н., Воробьев С.И., Антонюк С.Н. и др. *Технологии нефти и газа*, 2015, **2**, 9.
4. Иванов С.В., Воробьев С.И., Торховский В.Н. и др. *Вестник МИТХТ*, 2013, **3**, 67.

Исследования проводили в рамках выполнения Государственного задания Министерства образования и науки РФ №2014/114, код проекта 564.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИМИТИРОВАННОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ИЗМЕНЕНИЯ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА НЕФТИ В УСЛОВИЯХ КАВИТАЦИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

**Торховский В.Н.,<sup>а</sup> Чижевская Е.В.,<sup>б</sup> Антонюк С.Н.,<sup>а</sup> Воробьев С.И.<sup>в</sup>**

<sup>а</sup>Московский технологический университет,  
119571, Москва, проспект Вернадского, 86, e-mail: antonyuk2006@yandex.ru

<sup>б</sup>ООО «РН-ЦИР», 119333, Москва, Ленинский проспект, 55/1

<sup>в</sup>Первый Московский государственный медицинский университет  
имени И.М. Сеченова, 119991, Москва, Трубецкая, 8/2

При первичной переработке нефти повышение глубины отбора дистиллятных фракций может быть достигнуто предварительной активацией (модификацией) сырья физическими методами (в частности, кавитацией).

Перегонка нефти, как известно, сопровождается термическим разложением ее высокомолекулярных соединений и смолисто-асфальтеновых веществ. Поэтому видимая разница между начальным фракционным составом и составом модифицированного нефтяного сырья характеризует суммарное влияние физического и термического факторов воздействия.

В условиях имитированной дистилляции (ИД) - хроматографического метода определения компонентов по диапазону температур кипения, в отличие от традиционной перегонки состав анализируемого продукта не меняется. Кроме того, достигается более четкое его фракционирование.

Мы использовали ИД для анализа нефти и ее фракций до и после кавитационного воздействия на нефть в дезинтеграционном аппарате ДА-1 при давлении сжатия  $20 \pm 2$  МПа. Полученная при этом информация (кривые ИТК) и результаты перегонки позволили судить о раздельном влиянии кавитации и термолиза на фракционный состав.

С помощью ИД определили истинное содержание узких погонов во фракциях, выделенных перегонкой, и показали, что в нашем случае при кавитационном воздействии в нефти преобладали конденсационные превращения. При перегонке активированных образцов, по-видимому, более интенсивно протекали деструктивные процессы. В итоге в нефти более чем на 7% возросло потенциальное содержание светлых дистиллятных нефтепродуктов (28-350°C) по сравнению с их начальной концентрацией. Установили, что при отсутствии в течение 16 месяцев стадии термолиза после кавитационного воздействия, потенциальное содержание фракций в нефти становится сопоставимым с их начальным значением (пост-эффект).

Исследования проводили в рамках выполнения Государственного задания Министерства образования и науки РФ №2014/114, код проекта 564.

## ВЗАИМОСВЯЗЬ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ СО СТРУКТУРНЫМ ПАРАМЕТРОМ

**Яркова Т.А.,<sup>а</sup> Гюльмалиев А.М.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Московский государственный университет технологий и управления  
им. К.Г. Разумовского, 109004, Москва, Земляной вал, 73, e-mail: tat772003@list.ru

<sup>б</sup>Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 29

Из-за сложности строения гуминовых кислот (ГК), результаты исследований связи их структуры со свойствами часто не систематизированы, хаотичны и порою носят противоречивый характер. В данной работе осуществлена попытка установления взаимосвязи структуры и свойств ГК на примере ряда исследованных образцов ГК1,2. На основании данных элементного анализа этих образцов вычислен параметр ненасыщенности структуры  $\delta^3$ :

$$n_{\text{ат}} = \frac{C}{12} + H + \frac{N}{14} + \frac{O}{16} + \frac{S}{32} \quad (1)$$

$$n_{\text{св}} = \frac{C}{6} + \frac{H}{2} + \frac{3N}{28} + \frac{O}{16} + \frac{S}{32} \quad (2)$$

$$\delta = 2(n_{\text{св}} - n_{\text{ат}}) \quad (3)$$

где  $n_{\text{ат}}$  – общее число грамм-атомов всех элементов;  $n_{\text{св}}$  – число всех химических связей в среднестатистической молекуле с молекулярной массой 100 а.е.м. На рис.1(а) в координатах ( $\delta$ ;  $\sum n_i/n_c$ ) показано, что образцы имеют различную степень ненасыщенности  $\delta$ . Зависимость количества карбоксильных групп  $\text{COOH}$  и  $\text{pK}$  от параметра  $\delta$  (рис.1(б)) показывает их тесную связь с ненасыщенностью структуры: кислотность ГК увеличивается с ростом доли ароматических фрагментов в их структуре.

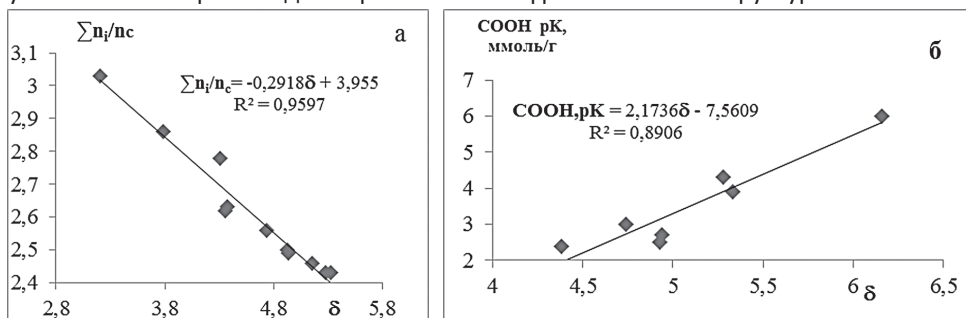


**Рисунок 1.** Зависимость соотношения  $\sum n_i/n_c$  (а) и кислотности (б) от параметра  $\delta$

### Литература

1. Перминова И.В., Данченко Н.Н. и др. *Экологическая химия*, 1995, **4**, 313.
2. Яркова Т.А., Гюльмалиев А.М. *Химия твердого топлива*, 2012, **5**, 3.
3. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. *Теоретические основы химии угля*. - М.: МГГУ, 2003.- 556с.



СЕКЦИЯ 7

# **АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ: НОВЫЕ МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И АНАЛИЗА**

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ  
В ПЯТИ ТОМАХ**

26–30 сентября  
ЕКАТЕРИНБУРГ • 2016





# **КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ**

## DEVELOPMENT OF PHOTO-ASSISTED BIO- AND FUEL CELLS

**Dong Shaojun**

*State Key Laboratory of Electroanalytical chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 5625 Renmin Street, Changchun, Jilin 130022, China, e-mail: Dongsj@ciac.ac.cn*

Exploitation and utilization of fossil fuels have led to serious energy crisis and environmental pollution. Renewable energy as an alternative to traditional energy consumption is in need. Fuel cells (FCs) can convert chemical energy into electricity via the electrochemical reaction, which is green and environment-friendly. Photo-assisted FCs integrate photo-responsive components into FCs, leading to the dual routes of energy conversion including light energy to electricity and chemical energy to electricity, thus improving the energy utilization efficiency. The development of photo-assisted FCs is significant for practical application.

A brief introduction on photo-assisted FCs/biofuel cells (BFCs) was highlighted based on our recent achievements in this field. Meanwhile, the limitations and future perspectives of the systems are also presented.<sup>1-4</sup>

### **References**

1. Han L., Guo S.J., Wang P., et al. Light-driven, membraneless, hydrogen peroxide based fuel cells. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5, 1400424
2. Zhang L.L., Bai L., Xu M., et al. High performance ethanol/air biofuel cells with both the visible-light driven anode and cathode. *Nano Energy*, 2015, 11, 48-55.
3. Han L., Guo S.J., Xu M., et al. Photoelectrochemical batteries for efficient energy recovery. *Chemical Communications*, 2014, 50, 13331-13333.
4. Zhang L.L., Han L., Hu P., et al. TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Intrinsic peroxidase mimetics. *Chemical Communications*, 2013, 49, 10480-10482.



## DNA PROTECTED AG NANOCCLUSERS AND ITS APPLICATION IN BIOANALYSIS

**Wang E.**

*State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences,  
5625 Renmin Street, Changchun, Jilin 130022, China  
University of Chinese Academy of Sciences, P. R. China, e-mail: ekwang@ciac.jl.cn*

Silver nanoclusters have attracted much research interest because of their unique size-dependent optical, electronic, magnetic, and catalytic properties. Our group has focused on the detection of DNA,  $\text{Hg}^{2+}$  and biothiols based on DNA protected silver nanoclusters. We have reported photoinduced electron transfer (PET) between DNA/Ag NCs and G-quadruplex/hemin complexes, accompanied by a decrease in the fluorescence of DNA/Ag NCs. The novel PET system enabled the specific and versatile detection of target biomolecules such as DNA and ATP with high sensitivity. Recently, we have developed a high-yield synthesis of silver nanoclusters using DNA monomers as the scaffolds for the first time. In the study, we have explained the mechanism of the formation of DNA-protected silver nanoclusters and the reason why cytosine-rich DNA strands are good scaffolds for fluorescent silver nanoclusters by using density-functional computations. Our results provide basic guidelines for further experimental and theoretical studies on DNA-protected fluorescent silver nanoclusters and may ultimately contribute to the programmed synthesis of DNA-stabilized silver nanoclusters with photoluminescence properties.<sup>1-4</sup>

### **References**

1. Zhang L.B., Zhu J.B., Guo S.J., Li T., Li J., Wang E.K. *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 2403(2013).
2. Yang X., Gan L.F., Han L., Wang E.K., Wang J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 2022 (2013).
3. Zhang L.B., Zhu J.B., Zhou Z.X., Guo S.J., Li J., Dong S.J., Wang E.K. *Chem. Sci.*, 4, 4004 (2013).
4. Wei H., Wang E.K., *Chem. Soc. Rev.*, 42, 6060(2013).

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China.

## **ПОРТАТИВНОЕ АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИБОРОСТРОЕНИЕ ДЛЯ РЕШЕНИЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ ЗАДАЧ (СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ)**

**Грузнов В.М.**

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, 630090,  
Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 3, e-mail: GruznovVM@ipgg.sbras.ru*

Методы обнаружения представлены обширным перечнем физико-химических способов определения веществ по их молекулярному или элементному составу. Методы можно разделить на пробоотборные и дистанционные. В первых оптимизируются процессы массопереноса веществ при отборе проб и доставке их в прибор. В пробоотборных методах достигнуты высокие результаты, и продолжаются исследования: газовой хроматографии (ГХ) с различными режимами разделения и способами детектирования; спектрометрии подвижности ионов; масс-спектрометрии; сенсоров полупроводниковых и на основе люминисценции (гашения и инициации). В портативной ГХ впервые достигнуты рекордные пороги обнаружения концентрации ВВ, в частности ТНТ, в воздухе около контролируемых объектов -  $10^{-16}$  г/см<sup>3</sup>. В методах люминисценции достигнуты пороги  $10^{-15}$  г/см<sup>3</sup>, существенный недостаток - нет пока идентификации нитросодержащих веществ.

Важность понижения порога обнаружения паров определяется тем, что понижение порога в  $n$  раз сокращает в  $n$  раз время ожидания регистрируемой пороговой концентрации паров ВВ в замкнутом объеме.

Дистанционные методы представлены спектроскопией: оптической, ЯКР, терагерцовой; элементным анализом с использованием нейтронного и высокоэнергетического гамма излучения. Методы оптической спектроскопии рассчитаны на обнаружение следовых количеств веществ в газообразной фазе и следов на поверхности объектов. Например, одночастотный лазерный фотолиз с лазерно-индуцированной флуоресценцией NO-фрагментов обеспечивает с расстояния 5 м регистрацию концентрации паров ТНТ порядка  $10^{-13}$  г/см<sup>3</sup>, порог обнаружения плотности следов ТНТ на поверхности  $(1-10) \times 10^{-9}$  г/см<sup>2</sup>.

Методы ЯКР-спектроскопии реализованы в серии обнаружителей для контроля багажа, порог обнаружения гексогена массой 10 г с временем обнаружения несколько секунд.

Актуальные направления исследований – достижение параметров идеального обнаружителя: для стационарного – время реакции 1 секунда, порог обнаружения  $10^{-16}$  г/см<sup>3</sup>, для портативного – те же характеристики, но масса 2-3 кг.

## НЕКОТОРЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ УЛЬТРАВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ В ПРИМЕНЕНИЯХ К АНАЛИЗУ СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ И ИДЕНТИФИКАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Николаев Е.Н., Кононихин А.С., Попов И.А.**

*Институт энергетических проблем химической физики РАН,  
119334, Москва, Ленинский проспект, 38-2, e-mail: ennikolaev@gmail.com  
Московский физико-технический институт, Государственный университет,  
141700, Долгопрудный, Институтский переулок, 9*

Ультравысокая разрешающая способность легко достигается на масс-спектрометрах ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (ИЦР ПФ). В последние годы изобретение ловушки с динамической гармонизацией<sup>1</sup> и достижение рекордных значений магнитного поля в соленоидах ИЦР спектрометрах позволило поднять их разрешающую способность почти на порядок величины. Приборы, оснащенные такой ловушкой демонстрируют разрешающую способность 10 000 000 в области  $m/z$  500-1000 на магнитах 7 тесла и в отдельных экспериментах на магнитах меньшей напряженности (4.7 тесла). При такой разрешающей способности в масс-спектрах сложных смесей разделяются близкие дублеты и легко определяется атомный состав входящих в смесь соединений по точной массе. Возможности современных масс-спектрометров ИЦР ПФ демонстрируются на примере анализа нефти, органики из лунного грунта и определения атомного состава пептида по масс-спектрам тонкой структуры<sup>2</sup>. Кроме того, демонстрируется возможность получения структурной информации методами изотопного обмена<sup>3,4</sup>

### **Литература**

1. Kostyukevich Y., Kononikhin A.S., Popov I.A., Kharybin O.N., Perminova I., Konstantinov A.I., Nikolaev E.N. Enumeration of labile hydrogens in natural organic matter using hydrogen/deuterium exchange Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 2013, 85 (22) 11007-11013
2. Kostyukevich Y., Kononikhin A., Zhrebker A., Popov I., Perminova I., Nikolaev E. Enumeration of non-labile oxygen atoms in dissolved organic matter by use of  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  exchange and Fourier transform ion-cyclotron resonance mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2014 406(26) 6655-64
3. Nikolaev E.N., Boldin I.A., Jertz R., Baykut G. Initial Experimental Characterization of a new ultra-high resolution FT-ICR Cell with Dynamic Harmonization, *J Am Soc Mass Spectrom*, 2011, 22(7), 1125-1129
4. Nikolaev E.N., Jertz R., Grigoryev A., Baykut G. Fine Structure in Isotopic Peak Distributions Measured Using a Dynamically Harmonized Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Cell at 7 T *Anal. Chem.*, 2012, 84 (5) 2275-2283

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 14\_24\_00114.



# **ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ**

## ANALYSIS OF EMERGING CONTAMINANTS AND REGENERATION OF POLLUTED WATERS THROUGH NON-CONVENTIONAL TECHNOLOGIES

**Bravo-Sánchez L.R.,<sup>a</sup> Vera-Cabezas L.M.<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>*Universidad Estatal Amazónica, Km 2 ½ vía Tena, Puyo, Pastaza, Ecuador,  
e-mail: bravosanchez66@yahoo.es*

<sup>b</sup>*Universidad Estatal de Cuenca. Centro de Estudios Ambientales,  
Campus Balzaín, Cuenca, Azuay, Ecuador, e-mail: mayrav81@yahoo.es*

Water is a natural and essential resource for either sustaining human life or the environment that due to a rapid human development and its inappropriate use as a means of disposal has undergone an alarming deterioration. For decades, tons of biologically active substances have been spread into the environment, currently, talking about emerging contaminants referring to pharmaceuticals, home and personal care products, industrial additives, pesticides and a variety of chemicals, which are dropped into the surface water, have altered the endocrine functions of humans and animals<sup>1,2</sup>.

At very low concentrations, these chemicals are harmful and they remain unregulated by most countries. One of the main sources of pollutants is the urban wastewater, which do not receive any specific treatment. In most cases, the plants of treatment to remove these substances have not been designed yet. In order to assess the impact and the level of emerging water contaminants is essential to work out, validate and employ chromatographic separation and preconcentration methods. It will provide the adequate limits of detection and quantification very low.

Due to its complexity this analytical work is challenging, however, it is essential for the evaluation of the effectiveness of the water purification process. In the Estatal Amazónica University and Cuenca University both located in Ecuador many studies aimed to analyze and remove emerging contaminants in water have been developed. They have carried out using the technology of nanofiltration membranes and using autochthonous waste production such as sugar cane bagasse and cacao shell developing a biosorption system, primarily for the removal of drugs such as ciprofloxacin, diclofenac and paracetamol<sup>3,4</sup>.

### References

1. Jürgens M.D., et.al. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2001, **21**, 3.
2. Masunaga S., et.al. *Environmental Science and Technology*, 2000, **7**.
3. Jara M., Jaramillo L., Macías J. *Facultad de Ciencias Médicas*, 2011.
4. Rodríguez-Díaz J.M., et.al. *BioEnergy Research*, 2015, **8**, 1885.

## BROAD ACOUSTIC RESONANCE DISSOLUTION SPECTROSCOPY –BARDS –PRINCIPLES AND APPLICATIONS

Corish J.,<sup>a</sup> Fitzpatrick D.<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*School of Chemistry, Trinity College, University of Dublin, Dublin 2, Ireland.*

<sup>b</sup>*Department of Chemistry and ABCRF, University College Cork, Cork, Ireland.*

When a substance is dissolved gas bubbles are introduced into and generated in the solvent due to entrained gases adhering to or trapped within the particles. A reduction in solubility due to the solute generates further bubbles. Their presence increases the compressibility of the solvent and as an added effect reduces the velocity of sound through it. These effects are monitored *via* a frequency change of acoustic resonances that are mechanically produced in the solvent and have been shown to provide an insightful analytical technique. An apparatus has been designed and utilised to study the dissolution of a large number of compounds as a function of time, their concentration and the solvent system. The roles of various physical and chemical mechanisms in determining the observed response have been revealed and a mathematical model developed in parallel to interrelate these processes.<sup>1</sup> This novel technique has proved to be of value in applications such as the analysis of compounds and mixtures, the determination of morphology (polymorphism) and particle sizes of solutes and the rapid profiling of enteric coated drug delivery spheres.<sup>2,3</sup>

The technique will be described and illustrated with a number of these and other applications.

### References

1. Fitzpatrick D., Krúse J., Vos B., Foley O., Gleeson D., O’Gorman E., O’Keefe R. *Anal. Chem.* 2012, **84**, 2202-2210.
2. Fitzpatrick D., Scanlon E., Krúse J., Vos B., Evans-Hurson R., Fitzpatrick E., McSweeney S. *Int. J. Pharmaceutics* 2012, **438**, 134-139.
3. Fitzpatrick D., Evans-Hurson R., Fu Y., Burke T., Krúsr J., Vos B., McSweeney S.G., Casaubieilh P., Keating J.J. *Analyst* 2014, **139**, 1000-1006.

## APPLICATION OF LUMINESCENT QUANTUM DOTS FOR IMMUNOCHEMICAL ASSAY

Goryacheva I.Yu.

*N.G. Chernyshevsky National Research Saratov State University, Astrakhanskaya, 83,  
Saratov, 410012, Russia, e-mail: goryachevaiy@mail.ru*

The report is devoted to the application of luminescent quantum dots as labels for immunoassay. Quantum dots properties, synthesis, hydrophilization and modification with immunoreagents, as well as variants of immunochemical methods for detection of different analytes is discussed.

Luminescent quantum dots are semiconductor nanoparticles, covered with the shell of high band gap semiconductor. Quantum dots are applied as a new class of luminescent label for chemical assay (first of all bio assay and immunochemical assay), visualization and diagnostics. Small size, bright luminescence, photostability and variable emission spectral characteristics are applicable for detection of one or multiple analytes with high sensitivity.

Initially used for the visualization of histological methods and experiments *in vivo*, in more recent studies, quantum dots began to apply for the immunoassay in the traditional format of a microtiter plate reader (luminescent solid phase immunoassay) and rapid tests.

Interest in this type of labels for analytical applications can be even greater, because the toxicity (major limitation in the use of quantum dots for *in vivo* experiments) is not so important for the analysis. Narrow symmetrical luminescence peaks make it possible to use quantum dots as labels for the simultaneous detection of multiple analytes. This feature is particularly important for analysis of more than one analyte in one test zone. The small size allows to combine multiple quantum dots into a single structure. Examples of using of luminescent quantum dots for analysis, prospects for rapid tests, as well as modifications of classical methods are presented.

The work was supported by Russia Science foundation, project 14-13-00229.



## СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗООБРАЗУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ В МЕТАЛЛАХ, СПЛАВАХ И ГРАДИЕНТНЫХ МАТЕРИАЛАХ - НОВЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ

Григорович К.В.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119991,  
Москва, Ленинский проспект, 49, e-mail: grigorov@imet.ac.ru*

Технологические и эксплуатационные свойства металлов и сплавов во многом зависят от содержания в них газообразующих примесей (ГП), которые попадают в металл из окружающей нас среды. Легкие элементы в силу своего расположения в Периодической системе элементов, валентности и размеров атомов образуют в металлах растворы внедрения, обладают значительной растворимостью в металлических расплавах, иногда на несколько порядков превышающей их растворимость в твердом металле. В процессах кристаллизации водород, азот, углерод, кислород и сера выделяются в виде соединений – гидридов, карбидов, нитридов, оксидов и сульфидов которые неравномерно распределяются в объеме металла и существенно влияют на свойства.

Для определения ГП в металлах и сплавах применяются различные инструментальные методы: методы высокотемпературной экстракции в несущем газе, атомно-эмиссионная и масс-спектрометрия с различными источниками возбуждения, ИК-спектрометрия, рентгенофлуоресцентный анализ, нейтронно-активационный анализ, активационный анализ заряженных частиц, оже- электронная спектрометрия. В докладе рассмотрены преимущества и недостатки методов, приведена оценка пределов достоверного определения для металлов и сплавов на железной основе по данным литературы и результатам собственных исследований.

Бурное развитие микроэлектроники и вычислительной техники открыло новые возможности для обработки аналитических кривых и привело к радикальным изменениям метрологических характеристик методов определения. Это привело к появлению новых методов определения газообразующих примесей – оптической эмиссионной спектрометрии тлеющего разряда по Гриму, оптической эмиссионной PDA спектрометрии, спектрометрии лазерного пробоя (LIBS), методов определения диффузионно-подвижного и связанного водорода и фракционного газового анализа.

В докладе рассмотрены основные направления развития методов определения газообразующих примесей в металлах и сплавах. Обсуждаются возможности методов в определении вещественного состава включений образуемых легкими элементами. Рассмотрены основные физико-химические закономерности метода фракционного определения кислорода и азота. Показано, что применение разработанного метода и оригинального программного обеспечения для обработки результатов позволяют определять количественно содержание кислорода и азота связанных с поверхностью образца, растворенных в матрице и связанных в различные типы соединений -неметаллических включений. Это проиллюстрировано на примерах анализа образцов модельных сплавов, различных марок сталей, металлических порошков. Показаны возможности применения метода (ФГА) при экспресс- определении содержаний кислорода и азота связанного во включения (объемной доли включений) и растворенных в матрице.

## **ДИЗАЙН МЕДИАТОРОВ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ДНК-СЕНСОРОВ**

**Евтюгин Г.А.**

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
химический Институт им. А.М. Бутлерова,  
420008, Казань, Кремлевская, 18, e-mail: Gennady.Evtugyn@kpfu.ru*

ДНК-сенсоры приобретают возрастающее значение в создании перспективных систем диагностики патогенных микроорганизмов и вирусов, определении биомаркеров онкологических заболеваний и противораковых лекарственных препаратов. Высокая селективность и чувствительность сигнала таких биосенсоров в значительной степени определяются структурой биочувствительного слоя, совмещающего биокомпоненты (ДНК-зонды, аптамеры) и вспомогательные элементы, усиливающие отклик. Применительно к электрохимическим ДНК-сенсорам такими элементами являются медиаторы электронного переноса, снижающие рабочий потенциал и увеличивающие регистрируемый ток.

На примере различных вариантов включения тиазиновых и феназиновых красителей в состав ДНК-сенсоров (метиленовый синий, метиленовых зеленый, нейтральный красный и тионин) рассмотрены факторы, определяющие эффективность медиаторов при регистрации различных взаимодействий с участием ДНК. Выявлено значение электростатических взаимодействий и стерических факторов, определяющих доступность центров связывания и реакционную способность редокс-центров, меняющихся в результате взаимодействий ДНК-аналит. На примере определения микотоксинов, тромбина, аутоиммунных антител к ДНК и регистрации окислительного повреждения ДНК показана роль формирования биочувствительного слоя и возможности регуляции аналитических и операционных характеристик биосенсоров в зависимости от конкретной аналитической задачи. Представлены новые возможности, связанные с включением в состав поверхностного слоя ДНК-сенсоров полифункционализированных макроциклов – производных тиакаликс[4]арена и пиллар[5]арена – как носителей аптамеров и феназиновых красителей, и позволяющие расширить область взаимодействий рецептор - аналит и снизить определяемые концентрации аналитов в 100-1000 раз (до субнаномолярных значений) по сравнению с традиционными медиаторами электронного переноса.

Исследования проводили при поддержке Российского научного фонда, грант 14-13-00058.

## КОММУТАЦИОННАЯ АМПЕРОМЕТРИЯ – НОВЫЙ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ СПОСОБ ИЗМЕРЕНИЯ ДИФфуЗИОННОГО ТОКА

**Ермаков С.С.,<sup>а</sup> Хустенко Л.А.,<sup>б</sup> Мошкин В.В.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Санкт-Петербургский Государственный университет, Институт Химии,  
119991, Санкт-Петербург, Университетский проспект, 26,  
e-mail: s.ermakov@spbu.ru

<sup>б</sup>ООО «СибСтрим», 634055, Томск, Вавилова, 16

История развития электрохимических методов анализа неразрывно связана с повышением чувствительности электроаналитических измерений. Наиболее распространенными способами увеличения чувствительности являются уменьшение помехи в виде тока заряжения или концентрировании аналита на электроде.

Возможен другой подход к повышению чувствительности амперометрических измерений, при котором ток заряжения не является помехой а несет основную аналитическую информацию. Это достигается введением в измерительную схему коммутатора, позволяющего проводить периодическое размыкание цепи (см. рис.1).

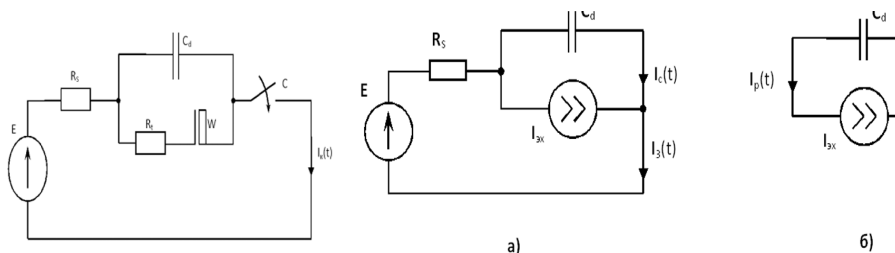


**Рис.1.** Схема коммутационных измерений. а - цепь замкнута, б- цепь разомкнута.

Используя первый закон Кирхгофа достаточно просто показать, что для коммутационного тока  $I_{\text{комм}} = \frac{T_k}{t_3} I_{\text{эк}}$ , где  $T_k = t_3 + t_p$  – период коммутации, а  $t_3$  и  $t_p$  – время замыкания и размыкания, соответственно. Таким образом, при малых временах замыкания и достаточно больших временах размыкания величина измеряемого тока будет существенно выше, чем при обычных амперометрических измерениях.

На примере коммутационного амперометрического определения железа показано, что предел обнаружения метода составляет  $3 \cdot 10^{-9}$  М.

### Литература

1. Мошкин В.В., Хустенко Л.А.: пат. № 2382356 . РФ, 2008.
2. Mariia Belebentseva, e.a. *Electrochimica Acta* **191** (2016) 510-515.

## NEW FUNCTIONAL MATERIALS FOR CHEMICAL ANALYSIS

**Zolotov Yu.A., Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Ivanov A.V., Morosanova E.I., Pletnev I.V.,  
Tsizin G.I., Shvedene N.V., Shpigun O.A.**

*Moscow State Lomonosov University, Leninskie Gory, 1-3, Moscow,  
119991, Russia ,e-mail: zolotov@analyt.chem.msu.ru*

The organic and inorganic sorbents, allowing to pre-concentrate the micro quantities of bioactive substances for the subsequent determination in some of important objects, were developed. Amongst these sorbents are below: the ion-chromatographic sorbents based on silica gel or organic polymers for the replacement of import analogs; polyurethane foams modified with gold or silver nanoparticles; the magnetic sorbents based on the hyper cross-linked polystyrene and particles of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , allowing to separate easily the liquid and solid phases and to extract successfully the pharmaceutical substances from aqueous media; the new xerogels obtained from the silica and titanium compounds by the Sol-gel method; the chelating sorbents based on the various polymer matrixes, containing the conformationally flexible functional groups. The new functional materials excel the high selectivity and the wide-range possibilities.

Using these functional materials, the multiple sorption-spectrophotometric, sorption-chromatographic, sorption-X-ray fluorescent methods and many others had been developed for the determination of phenols, antibiotics and some other drugs, the toxic metals ions etc. in the natural waters, the soil extracts, biological liquids and in some important objects. The number of the procedures were included in the Russian "Gosstandart" and introduced in the more than 400 organizations in Russia and in other states.

The new photonic crystals, synthesized by researchers from M.V.Lomonosov Moscow Institute of Fine Chemical Technologies, were investigated as the new original tool for the chemical analysis. The photonic crystals assembled from polystyrene microspheres can be used as the test-tools of express analysis – for the detection of non-polar solvents, for example. The new ionic liquids, solid at the room temperature, had been synthesized; on the base of them the solid-state ion-selective electrodes, having the enhanced operational characteristics and the high selectivity, were developed.

## АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ КАК ПРИКЛАДНОЙ СЕГМЕНТ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**Карпов Ю.А.,<sup>а,б</sup> Барановская В.Б.,<sup>а,б</sup>**

*<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: karpov-yury@yandex.ru*

*<sup>б</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 4*

Три основных сегмента можно выделить в многообразной науке - аналитической химии при рассмотрении ее развития от теории к практике- фундаментальная наука, химический анализ и аналитический контроль.

На стадии фундаментальных исследований создают и развивают новые методы анализа, приборы для их реализации, исследуют природу аналитических сигналов, возможности и ограничения методов, теорию и методологию аналитической химии.

Второй сегмент - химический анализ – это определение состава (элементного, фазового, молекулярного, изотопного и др.) на основании проведенных фундаментальных исследований. Химический анализ – нестереотипная процедура, это скорее использование высококвалифицированным специалистом результатов фундаментальных исследований для анализа веществ и материалов инновационного цикла, т.е. не имеющих формулированных требований по содержанию искомых компонентов и метрологическим характеристикам анализа. Иными словами, это в большей степени искусство, чем ремесло.

И, наконец, третий, самый крупный по количеству специалистов и затрачиваемым средствам – это прикладной сегмент аналитической химии, называемый аналитическим контролем. Аналитический контроль- это определение состава веществ и материалов по документированной в установленном порядке процедуре с последующим оцениванием соответствия объекта установленным требованиям.

В настоящем сообщении охарактеризованы основные особенности аналитического контроля - отбор представительной пробы, методика анализа как главная составляющая аналитического контроля, метрологические характеристики и метрологическое обеспечение, унификация и стандартизация, аккредитация аналитических лабораторий, заключения о соответствии объектов исследования установленным требованиям.

Работа выполнена при софинансировании Минобрнауки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» на 2013-2020 г.г., К1-2014-026, и при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-03-00688 А.

## **«ЭЛЕКТРОННЫЕ НОСЫ» НА НАНОВЕСАХ. ОЖИДАНИЯ И РЕАЛЬНОСТЬ**

**Кучменко Т.А.**

*Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
394036, Воронеж, проспект Революции, 19, e-mail: tak1907@mail.ru*

Одним из актуальных, выступающих за рамки традиционных подходов в анализе, является направление по формированию интегрального «образа» объекта. При этом возможны несколько подходов в получении как можно большей информации об образце по некоторой части его свойств. Первый подход – формирование в визуальный образ (диаграмму) показателей нескольких различных показателей анализируемой пробы, например, содержание металлов, кислот, летучих компонентов, фенолов, некоторых других показателей качества или безопасности. Анализ особенностей образа проб позволяет предположить причины этого отклонения, выявить фальсификат или решить более сложные задачи. Второй подход заключается в оцифровке с помощью нескольких близких по природе детекторов и представлении в виде образа сигналов («визуального отпечатка» откликов) на некоторые компоненты пробы (присутствие, содержание). Особенность этого подхода заключается в том, что применяется система детекторов неселективных, перекрестно чувствительных к некоторым компонентам пробы. При этом затруднено традиционное установление качественного и количественного состава пробы. Но именно неопределенная реакция массива детекторов (сенсоров различного типа) отражает особенность сканирования сложного состава образца. При этом фиксируется только малая часть компонентов, например, содержание электролитов, отдельных ионов, легколетучих, электроно-акцепторных/ донорных соединений. Такие образы проб получают с применением систем электронные «нос, язык, глаз».

Наиболее чувствительными сенсорами сорбционного типа в системах «электронный нос» являются пьезокварцевые высокочастотные микровесы, с пределом детектирования до  $10^{-15}$  г. Достоинствами пьезовесов являются легкое управление избирательностью, малое время отклика и быстрое протекание взаимодействий на границе раздела фаз из-за применения нано- и микросорбционных фаз. «Визуальные отпечатки» сигналов массива разнохарактерных сенсоров содержат качественную и количественную информацию о сорбирующейся сенсорами части анализируемой пробы. Несмотря на известную неопределенность этой информации, «электронные носы» пьезосорбционного типа нашли широкое применение в анализе проб сложного, переменного состава. Тем не менее, не следует ожидать идентичности информации такого вида приборов и аналогичных по протекающим взаимодействиям, например, хроматографическим методом.

## NEW ANALYTICAL TECHNIQS IN VERIFICATION OF DESTRUCTION AND NONPROLIFERATION OF CHEMICAL WEAPONS

**Rybalchenko I.V.,<sup>a,b</sup> Fateenkov V.N.<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>*Kostroma State Technological University, Dzerzhinskogo, 17, Kostroma, 156013, Russia, e-mail: rivrus@mail.ru*

<sup>b</sup>*FSBE "27 Scientific Centre" of the Ministry of Defense of the Russian Federation, Brigadirsky pereulok, 13, Moscow, 105005, Russia*

The Convention on the Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and on their Destruction (the Chemical Weapons Convention, or CWC) was signed in Paris in 1993 and came into force in 1997. In connection with the ratification of the CWC, for verification of destruction and nonproliferation of chemical weapons, analytical determination of chemical warfare agents and related chemicals has become particularly important. The methodology of laboratory analysis for identifying toxic substances and exposure victim specimens including preliminary rapid screening, sample pretreatment, and instrumental analysis by hyphenated mass spectrometry is under continues investigation with participation of leading analytical laboratories from the State Parties of the CWC.

In the frame of the project supported by the Russian Science Foundation the conditions of chromatographic separation and mass-spectrometric detection of CWC controlled compounds in a variety of ionization techniques (electron impact, chemical ionization, electrospray ionization, atmospheric pressure chemical ionization) and analyzers (time-of-flight, tandem mass spectrometry, triple quadrupole, ion trap) have been investigated. Original approaches for identification and determination of main markers of toxic substances in samples of complex composition were developed.<sup>1-3</sup> During the work 66 electron ionization mass spectra and chemical ionization mass spectra of 73 toxic substances controlled by the CWC were calculated and recorded for the first time, and relevant databases of mass spectra were created.

### References

1. Baygildiev T., Braun A., Stavrianidi A., Rodin I., Shpigun O., Rybalchenko I., Ananieva I. *European Journal of Mass Spectrometry*, 2015, **21**, 733.
2. Terentyev A.G., Morozik Yu.I., Rybal'chenko I.V., Dudkin A.V., Smirnov A.O., Galyaev G.V. *Journal of Analytical Chemistry*, 2016, **71**, 13
3. Rodin I.A., Braun A.V., Baygildiev T.M., Anan'eva I.A., Shpigun O.A., Rybalchenko I.V. *Journal of Analytical Chemistry*, 2015, **70**, 1671

This work was supported by Russian Science Foundation, project 15-13-10005.





# **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

## HIGHLY CHEMILUMINESCENT GRAPHENE NANOCOMPOSITES FOR BIOASSAYS

**Cui H., Shu J.N., Li Q., Liu D.Q., Li G.X., Liu X.Y.**

*University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui,  
230026, P. R. China, e-mail: hcui@ustc.edu.cn*

Graphene-based nanocomposites are of special importance because the multifunctional composites may combine the unique properties of graphene nanomaterials with new properties and functions of other components. Such nanocomposites exhibit improved electrical conductivity, mechanical strength, or enhanced functionalities such as loading capacity and catalytic activity, etc. They have been applied in various fields such as electronics, catalysis, sensing and biotechnologies. In recent years, chemiluminescence (CL) functionalized graphene nanocomposites have attracted much attention in bioassays.<sup>1-4</sup> However, CL efficiency of these nanocomposite need to be improved in order to obtain high sensitivity. Recently, in our group, novel concept on immobilizing both of CL reagent and catalyst on the surface of graphene to synthesize highly chemiluminescent graphene nanocomposites has been proposed. Herein, we report our recent progress regarding the subject. First, graphene nanocomposites bifunctionalized by CL reagents *N*-(aminobutyl)-*N*-(ethylisoluminol) (ABEI) and catalyst were developed, including hemin/ABEI/graphene and horseradish peroxidase/ABEI/graphene.<sup>5-6</sup> Second, Co(tryptophan)<sub>2</sub>/lucigenin bifunctionalized graphene oxide were synthesized. The as-prepared graphene nanocomposites exhibited excellent CL activity, which was successfully used as nanointerface to develop bioassays for the determination of TNT, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ascorbic acid.<sup>6-7</sup> The proposed bioassays are sensitive, fast, simple and low-cost. The work demonstrates that CL reagent/catalyst bifunctionalized graphenes are ideal CL nanointerfaces for bioassays, which is of great application potential in the field of clinical diagnosis, biomedicine and environmental monitoring.

The support of these researches by the National Natural Science Foundation of P. R. China (Grant Nos. 21475120) is gratefully acknowledged.

### References

1. W. Shen, Y. Q. Yu, J. N. Shu, H. Cui, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 2894-2896.
2. Y. He, H. Cui, *Chem. Eur. J.*, 2012, 18, 4823-4826.
3. Y. Q. Yu, M. Zhou, W. Shen, H. L. Zhang, Q. Cao, H. Cui, *Carbon*, 2012, 50, 2539-2545.
4. L. F. Gao, H. L. Zhang, H. Cui, *Biosens. Bioelectron.*, 2014, 57, 65-70.
5. D. Q. Liu, G. M. Huang, Y. Q. Yu, Y. He, H. L. Zhang, H. Cui, *Chem. Commun.*, 2013, 49, 9794-9796.
6. X. Y. Liu, Z. L. Han, F. Li, L. F. Gao, G. L. Liang, H. Cui, *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2015, 7(33), 18283-18291.
7. G. X. Li, X. X. Yu, D. Q. Liu, X. Y. Liu, F. Li, H. Cui, *Anal. Chem.*, 2015, 87, 10976-10981.

## SHAPE-CONTROLLED SYNTHESIS OF METAL NANOCRYSTALS AND THEIR ELECTROCHEMILUMINESCENT APPLICATIONS

**XU Guobao,<sup>a</sup> LAI Jianping,<sup>a,b</sup> NIU Wenxin,<sup>a,b</sup> ZHANG Ling<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup>State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, P. R. China

<sup>b</sup>Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, e-mail: [guobaoyu@ciac.ac.cn](mailto:guobaoyu@ciac.ac.cn)

The properties of noble-metal nanocrystals strongly depend on their shapes and sizes, and shape-controlled syntheses of noble-metal nanocrystals have been extensively studied.<sup>1,2</sup> We have used seed-mediated growth methods and hydrothermal methods for the synthesis of high-quality noble metal nanocrystals (Fig. 1), such as rhombic dodecahedral, cubic, and octahedral gold and palladium nanocrystals,<sup>3,4</sup> convex hexoctahedral palladium@gold core-shell nanocrystals with {431} high-index facets,<sup>5</sup> and platinum highly concave cube with one leg on each vertex<sup>6</sup> during the past few years. The electrochemiluminescent properties of the as-prepared nanostructures were studied.<sup>7</sup>

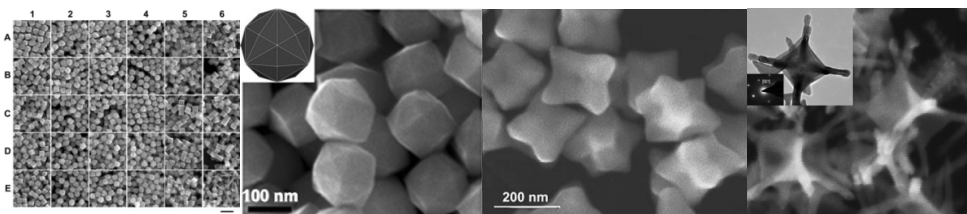


**Figure 1.** Images of some synthesized metal nanocrystals.

### References

1. W. X. Niu, G. B. Xu, *Nano Today*, 2011, 6, 265–285.
2. J. P. Lai, W. X. Niu, R. Luque, G. B. Xu, *Nano Today*, 2015, 10, 240–267.
3. W. X. Niu, L. Zhang, G. B. Xu, *ACS Nano*, 2010, 4, 1987–1996.
4. W. X. Niu, S. L. Zheng, D. W. Wang, X. Q. Liu, H. J. Li, S. Han, J. A. Chen, Z. Y. Tang, G. B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 697–703.
5. L. Zhang, W. X. Niu, W. Y. Gao, L. M. Qi, J. P. Lai, J. M. Zhao, G. B. Xu, *ACS Nano*, 2014, 8, 5953–5958.
6. J. P. Lai, W. X. Niu, W. J. Qi, J. M. Zhao, S. P. Li, W. Y. Gao, R. Luque, G. B. Xu, *ChemCatChem*, 2015, 7, 1064–1069.
7. Z. Y. Liu, W. J. Qi, G. B. Xu, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 3117–3142.

We gratefully acknowledge support from the National Natural Science Foundation of China, 21475123.

**INTERACTION STUDY OF DNA AND SMALL MOLECULE BY DUAL  
POLARIZATION INTERFEROMETRY****Yang X.**

*State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry,  
Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, China,  
e-mail: xryang@ciac.ac.cn*

Biochemical evidence suggests that DNA is among the principal cell targets of many drugs. Many small molecules, such as anticancer drugs or metal ions, that bind to DNA are clinically proven therapeutic agents or *toxic substances*. The study of DNA and small molecule interaction is very valuable for probing the mechanism of the interaction and establishing convenient methods for understanding the functions of the small molecules.

Dual polarization interferometry (DPI) is a real-time, label-free analytical technique, that is specifically developed for the study of biomolecular interaction.

The real-time conformational changes of cytosine (C)-rich ssDNA oligonucleotides upon binding with silver ions ( $\text{Ag}^+$ ) were studied using DPI<sup>2</sup>. Upon the addition of  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  selectively bound to cytosine–cytosine mismatches and formed C– $\text{Ag}^+$ –C complexes, inducing change of the structure of the C-rich ssDNA from random coil conformation to duplex conformation. Besides, cysteine could specifically capture  $\text{Ag}^+$  from C– $\text{Ag}^+$ –C complexes and transformed the structure of the C-rich DNA back from rigid double-stranded conformation to random coil conformation, which allowed cysteine to be detected selectively as well. We had also employed DPI technique for the investigation of the interaction between anticancer drug coralyne and adenine-rich ssDNA oligonucleotides<sup>3</sup>, the interaction between  $\text{Hg}^{2+}$  and T-rich oligonucleotides<sup>4</sup>, and so on<sup>1,5,6</sup>. Not only can the DPI technique give a simple sensor response function but, more importantly, provide both kinetics and structural information.

***References***

1. Zheng,Y.; Hu,T.; Chen,C.X.; Yang\*,F.; Yang\*,X. R.; *Chem. Commun.* 2015, 51, 5645
2. Zheng,Y.; Yang,C.; Yang\*,F.; Yang\*,X.R.; *Anal. Chem.* 2014, 86, 3849
3. Wang,Y.; Wang,J.; Yang,F.; Yang\*,X.R.; *Anal. Chem.* 2012, 84, 924
4. Wang,Y.; Zheng,Y.; Yang,F.; Yang\*,X.R.; *Chem. Commun.* 2012, 48, 2873
5. Wang,J.; Xu,X.W.; Zhang,Z.X.; Yang,F.; Yang\*,X.R.; *Anal. Chem.* 2009, 81, 49145
6. Wang,J.; Coffey,P.D.; Swann,M.J.; Yang,F.; Lu,J.R.; Yang\*,X.R.; *Anal. Chem.* 2010, 82, 545

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China, 21435005 and 21175124.

## НОВЫЕ ВАРИАНТЫ ON-LINE КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ АНАЛИТОВ В КАПИЛЛЯРНОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗЕ

**Бессонова Е.А., Карцова Л.А.**

*Санкт-Петербургский государственный Университет, Институт химии,  
199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7-9,  
e-mail: bessonova.elena.a@gmail.com*

Предложены новые подходы on-line концентрирования для высокочувствительного электрофоретического (КЗЭ, МЭКХ, КЭХ) определения биологически активных веществ (белков, стероидных гормонов, катехоламинов, аминокислот, лекарственных препаратов) в биологических жидкостях с использованием в качестве стационарных и псевдостационарных фаз ионных жидкостей (ИЖ) на основе имидазола для снижения пределов обнаружения. Получены сравнительные оценочные характеристики по пределам обнаружения, эффективности, селективности разделения, факторам концентрирования.

Выявлены возможности ионных жидкостей с алкильным радикалом  $C_{12}$  и  $C_{16}$  ( $C_{12}MImCl$ ,  $C_{16}MImCl$ ) в процессах on-line концентрирования (*стэкинг с усилением поля; стэкинг в сочетании с "водной пробкой"; свипинг* и др.) ионных и нейтральных аналитов методами КЗЭ и МЭКХ с нормальной и обращенной полярностью. Обнаружено, что свипинг с введением ионной жидкости  $C_{16}MImCl$  в фоновый электролит в концентрации выше критической концентрации мицеллообразования позволяет сконцентрировать аналиты в 83-112 раз. Пределы обнаружения катехоламинов – 0,1 мкг/мл.

Установлено, что использование ИЖ в условиях свипинга с высокопроводящей матрицей пробы, приводит к увеличению эффективности до  $\sim 1 \cdot 10^6$  т.т., что обеспечивает снижение пределов обнаружения катехоламинов до 50 нг/мл, для стероидных гормонов до 25-100 нг/мл. Методом мицеллярной электрокинетической хроматографии обнаружен синергетический эффект совместного введения ИЖ и додецилсульфата натрия в фоновый электролит при разделении стероидных гормонов, приводящий к значительному росту эффективности.

В оптимизированных условиях проведен анализ образцов крови и мочи. Разработанные подходы позволяют расширить аналитические возможности метода капиллярного электрофореза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-00735-а и 16-03-00791-а. Выражаем благодарность Ресурсному образовательному центру по направлению химия Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.

## **НОВЫЕ ДЕРИВАТИЗАЦИОННЫЕ МАТРИЦЫ В МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ МАЛДИ**

**Борисов Р.С.,<sup>а,б</sup> Половков Н.Ю.,<sup>а</sup> Слюндина М.С.,<sup>а</sup> Заикин В.Г.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 29, e-mail: borisov@ips.ac.ru*

<sup>б</sup>*Российский университет дружбы народов, 117198, Москва, Миклухо-Маклая, 6*

Одна из существенных проблем, встречающихся при использовании масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ) в органической химии является низкая эффективности десорбции/ионизации неполярных и слабополярных соединений, практически не способных к присоединению к молекуле протона или катиона, либо к депротонированию молекулы. Не меньшие затруднения вызывает и малая информативность получаемых масс-спектров, которые, с одной стороны, удобны для определения молекулярно-массовых параметров аналитов, а с другой, не позволяют устанавливать их тонкую структуру. Одним из путей решения этих проблем является химическая модификация исследуемых соединений с введением легко ионизируемой группы или остатков дериватизирующего агента для установления особенностей строения аналитов. Наиболее оптимальным подходом при этом является использование таких соединений, которые одновременно могли бы выступать в роли как дериватизирующего агента, так и матрицы. В настоящей работе этот принцип был применен при анализе кетонов, альдегидов и соединений со свободными амино-группами методом МАЛДИ. В основу их положена способность данных субстратов образовывать основания Шиффа.

В качестве потенциальных матричных соединений для химической модификации карбонил-содержащих аналитов были опробованы различные ароматические амины (замещенные ариламины, триптамин), а в случае соединений со свободными амино-группами - замещенные бензальдегиды и ацетофеноны. Масс-спектры МАЛДИ исходных карбонильных соединений практически не содержали пиков ионов аналитов. Общий вид масс-спектров продуктов дериватизации существенно различался: при использовании ариламинов пики ионов производных имели крайне малую интенсивность или отсутствовали вовсе, в то время как применение триптамина позволило зарегистрировать интенсивные пики ионов целевых соединений. В случае соединений с первичными амино-группами наилучшие результаты были достигнуты при использовании 2,5-дигидроксиацетофенона и 2,4-дигидрокибензальдегида.

## МОНИТОРИНГ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СТРЕССА И МЕДИЦИНА

**Брайнина Х.З.,<sup>а</sup> Казаков Я.Е.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Уральский государственный экономический университет, 620144, Екатеринбург, 8 Марта, 62, e-mail: baz@usue.ru

<sup>б</sup>АО «Медицинские технологии», 620057, Екатеринбург, Кузнечная, 83

В основе феномена окислительного стресса лежат окислительно-восстановительные реакции, происходящие в клетках организма как в нормальных условиях, так и при реализации типовых общепатологических процессов. Причиной его возникновения является дисбаланс между продукцией оксидантов, инициирующих процессы свободнорадикального окисления, и активностью нейтрализующей их системы антиоксидантной защиты организма. Универсальность окислительного стресса делает его мониторинг важным диагностическим интегральным показателем состояния здоровья. Проблемы мониторинг обусловлены отсутствием единого стандарта измерений и способа выражения концентрации, что делает несопоставимыми опубликованные данные.

Возникновение и проявления окислительного стресса определяется электронно-донорно-акцепторными свойствами исследуемой системы, т.е. окислительный стресс имеет электрохимическую природу, поэтому мы рассматриваем именно электрохимические методы определения антиоксидантной/оксидантной активности биологических объектов, как максимально полно отвечающие природе явления. В докладе представлены новые варианты предложенного нами ранее потенциометрического метода определения антиоксидантной [1] и оксидантной [2] активности, а также результаты анализа плазмы крови групп пациентов с разными патологиями. Источниками информации служит сдвиг потенциала электрода медиаторной системы при введении в неё анализируемого объекта.

Показано снижение уровня АОА у пациентов с ишемической болезнью сердца, артериальной гипертензией, и злокачественными новообразованиями.

### **Литература**

1. Brainina Kh.Z., Ivanova A.V., Sharafutdinova E.N., Lozovskaya E.L., Shkarina E.I. Talanta, 2007, **71**, 13.
2. Scholz F., Gonzlez G., Carvalho L, Hilgemann M., Brainina Kh., Kahlert H., Jack R., Minh D. Angew. Chem. Int. Ed., 2007, **46**, 8079.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, проект 1458.

## НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЛАБИЛЬНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИИ/ИОНИЗАЦИИ

**Буряк А.К., Гончарова И.С., Пыцкий И.С., Шафигулина А.Д.**

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, 31/4, e-mail: akburiyak@mail.ru*

Исследование поверхности конструкционных материалов методом лазерной десорбции/ионизации (ЛДИ) представляет собой современный метод анализа поверхности. Этот метод позволяет анализировать все типы соединений, в том числе лабильные, находящиеся на поверхности металлов и сплавов<sup>1</sup>. Традиционный подход, широко применяемый для органических соединений, это использование матрицы, вариант МАЛДИ. Специально подготовленная поверхность, способная ионизировать аналит – вариант ПАЛДИ.

Вместе с тем, сечения ионизации различных металлов существенно различаются, что приводит к различиям в эффективности их определения. Для преодоления этих ограничений предлагается использовать реакции получения производных с металлами, имеющими высокие сечения ионизации<sup>2</sup>. Такие реакции можно проводить непосредственно на исследуемой поверхности. Одним из примеров является использование серебра, отличающегося высоким сечением ионизации и, соответственно, позволяющим получать интенсивные сигналы в масс-спектрах.

Выяснено, что в условиях ЛДИ возможно образование смешанных кластеров серебра со свинцом и оловом, что позволило существенно повысить интенсивности пиков в масс-спектрах таких смешанных соединений. Возможно использование серебра для повышения чувствительности и при определении оксидов и сульфидов. Предлагаемый подход имеет не только теоретическое, но и практическое значение поскольку позволяет получать трехмерные диаграммы распределения анализируемых компонентов, что дает возможность изучать морфологию и химию поверхности.

### **Литература**

1. Buriyak A.K., Serdyuk T.M. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2011, 47, 911.
2. Гончарова И.С., Пыцкий И.С., Буряк А.К. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2014, 50, 591.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН, 10.



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕПАРИНА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ И СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА

**Вишенкова Д.А., Короткова Е.И., Соколова В.А.**

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634034, Томск, проспект Ленина, 43а, e-mail: vishenkova\_darya@mail.ru*

Гепарин является одним из основных лекарственных средств для лечения и профилактики тромбозов, обладает антикоагулянтным, противогипоксическим, анальгетическим, спазмолитическим и противовоспалительным действием. В химическом отношении макромолекула гепарина представляет собой линейную неразветвленную цепь гетерополисахарида, состоящего из сульфатированных гептасахаридных фрагментов (рисунок 1)<sup>1</sup>.

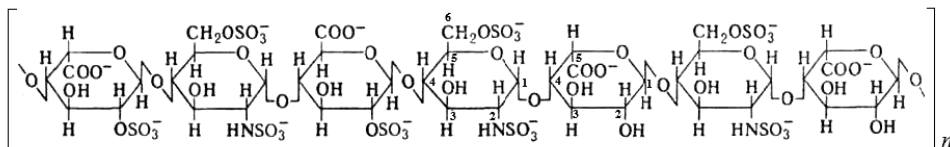


**Рисунок 1.** Структура повторяющегося гептасахаридного фрагмента гепарина

Целью настоящей работы стала оценка возможности определения гепарина с помощью спектральных и электрохимических методов анализа. Электрохимические исследования осуществлялись на анализаторах ТА-2 (ООО «Томьяналит», Россия, г. Томск) и Mini and Microelectrode system УМμЕ (Чехия) с трехэлектродными системами. Спектральные характеристики изучались с помощью *УФ-Вид спектрофотометра* Agilent Cary 60.

По результатам исследований выполнено определение гепарина в модельных растворах методом постоянно-токовой вольтамперометрии на ртутно-пленочном электроде, модифицированном малахитовым зелёным, и методом дифференциально-импульсной катодной вольтамперометрии на ртутном электроде типа «висячая капля». А также с помощью УФ-спектрофотометрии получен суммарный спектр многокомпонентного фармакологического раствора гепарина с максимумами поглощения на характерных длинах волн: 252 нм, 257 нм, 262 нм.

### Литература

1. Алекперов А.Ф., Алиев А.М. *Комплексообразующие свойства гепарина с органическими катионами*, Фармация, 1987, **36** (1), 80-85.

**СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫЕ И ЛИНЕЙНЫЕ ВЫСОКОФТОРИРОВАННЫЕ  
ПОЛИМЕРЫ – МОДИФИКАТОРЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ  
И ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ  
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ****Дзема Д.В., Карцова Л.А., Капизова Д.А.***Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, 198504,  
Санкт-Петербург, Университетский проспект, 26, e-mail: dasha.dzema@gmail.com*

В работе обсуждаются различные аспекты применения водорастворимых сверхразветвленных полимеров (СРП) типа *ядро-оболочка* на основе полиэтиленimina (PEI) с олигосахаридной оболочкой (OS), а также высокофторированных полимеров с ионогенными терминальными группами в качестве добавок в элюент и/или фоновый электролит. Последние получены радикальной полимеризацией с дальнейшим проведением полимераналогичных превращений терминальных групп для получения различных функций:  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOK}$ ,  $-\text{SO}_3^-\text{NEt}_4^+$ ,  $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,  $-\text{CONH}_2$ , что способствовало и увеличению растворимости фторполимеров в водно-органических средах.

Показано, что синтезированные фторполимеры могут выступать в роли псевдостационарных фаз, позволяя с высокой селективностью и эффективностью (до 1 млн. т.т./м) разделять гидрофобные стероидные гормоны методом капиллярного электрофореза. Доказан факт динамической модификации такими полимерами стенок кварцевого капилляра, что позволяет контролировать и обращать электроосмотический поток, а также блокировать на поверхности капилляра силанольные группы  $-\text{OH}$ . Добавка полимера с  $-\text{SO}_2\text{NH}_2$  группами в фоновый электролит, предотвращает сорбцию белков, позволяя достигать эффективности  $90 \div 250$  тыс. т.т./м. Применение их в ВЭТСХ и ВЭЖХ приводит к росту эффективности гидрофильных и гидрофобных аналитов, что указывает на способность фторполимеров модифицировать как полярную, так и неполярную стационарные фазы.

Установлено, что динамическая модификация стенок капилляра комплексами «PEI-OS -  $\text{Cu}^{2+}$ » обеспечивает создание устойчивого в диапазоне pH от 2 до 10 покрытия, что было использовано для высокоэффективного ( $\sim 300$  тыс.т.т.) электрофоретического определения катехоламинов,  $\beta$ -блокаторов, аминокислот и белков.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-00735-а и 16-03-00791-а.

## ВЫСОКОТОЧНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРОКОМПОНЕНТОВ В ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ АЭС-ИСП

**Евдокимов И.И., Пименов В.Г., Фадеева Д.А.**

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН,  
603950, Нижний Новгород, Тропинина, 49, e-mail: iliya@citydom.ru*

В настоящее время актуальна разработка новых экспрессных методов высокоточного определения макрокомпонентов в оптических материалах и их прекурсорах. Обычно для этих целей применяют гравиметрические и рентгеновские методы анализа. Гравиметрические методы характеризуются длительностью и трудоёмкостью, а для применения рентгеновских методов, как правило, необходимы наборы адекватных образцов сравнения (ОС). Приготовление адекватных ОС во многих случаях является отдельной, порой сложной задачей.

Целью настоящей работы является исследование возможностей метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) для определения макрокомпонентов в оптических материалах на примере стёкол систем As-Se и As-S, керамик на основе Mg-Al- и Zn-Al-шпинелей и алюмоиттриевого граната, включая их прекурсоры.

Метод АЭС-ИСП был выбран ввиду таких его достоинств, как: 1) высокая прецизионность измерения аналитического сигнала ( $S_r \approx 0.001 - 0.01$ ); 2) сравнительно слабые взаимные влияния элементов; 3) возможность использования ОС в виде растворов; 4) возможность анализировать малые аналитические навески (1 – 100 мг), что важно для дорогостоящих проб (например, с изменённым изотопным составом элементов); 4) доступность и широкая распространённость АЭС-ИСП.

Показано, что при правильном выборе условий анализа и при использовании градуировочных функций в относительных концентрациях возможно снижение относительной погрешности, связанной с измерением аналитического сигнала, до уровня 0.001 и ниже.

Показано, что градуировочные растворы возможно экспрессно приготовить на основе доступных простых веществ чистотой 3N – 4N. Достигаемая относительная погрешность отношения концентраций определяемых элементов в таких растворах составляет < 0.001.

На основе проведённых исследований разработаны методики определения макрокомпонентов в стёклах систем As-Se, As-S; в керамиках на основе Mg-Al- и Zn-Al-шпинелей и на основе алюмоиттриевого граната, включая их прекурсоры, с относительной погрешностью 0.001 – 0.005. По метрологическим характеристикам метод АЭС-ИСП не уступает рентгеновским и не требует наборов твёрдых адекватных ОС.

**ЭКСПРЕСС-ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ****Желновач А.В., Маслаков П.А., Первова И.Г., Маслакова Т.И.***Уральский государственный лесотехнический университет,  
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, e-mail: maslakovati@gmail.com*

В настоящее время тест-средства (оптические элементы) для определения в воде ионов металлов, благодаря своей компактности, простоте манипуляции, энергосбережению с успехом применяются не только для регулирования технологических процессов, но и для контроля объектов окружающей среды в режиме on line.

Возможность уникального сочетания высокочувствительного органического реагента, матрицы-носителя и способа регистрации аналитического сигнала позволяет разработать индивидуальный подход к определению содержания любых ионов токсичных металлов в водных средах.

В докладе систематизированы сведения о возможности использования бензазолилформазанов для тест-определения ионов Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II) после их предварительной сорбции на поверхности носителя – целлюлозосодержащей матрицы (ЦСМ), полученной в виде бумажных отливок из шелухи риса органосольвентным способом делигнификации. Изотермы сорбции ионов металлов в системе «раствор ацетата металла – матрица» наиболее полно описываются уравнением Ленгмюра ( $r = 0,975$ ), чем уравнением Френдлиха ( $r = 0,854$ ). Согласно экспериментальным данным в области малых концентраций эффективность сорбции ионов металлов на ЦСМ зависит от их ионного радиуса, причем константа сорбции увеличивается в ряду:  $0,0064 < 0,0086 < 0,0129 < 0,0315$ , соответственно для Zn(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II).

При «проявке» сорбированных на ЦСМ ионов металлов с помощью бензазолилформазанов установлено активное влияние строения органических реагентов на селективность комплексообразования и контрастность аналитической реакции. Так, при взаимодействии гидроксифенилбензоксазолилформазана с ионами Cu(II), Ni(II) и Zn(II) визуальный эффект наблюдается уже при  $C_m \leq 0,05$  мг/л. Самой высокой контрастностью ( $\Delta\lambda = 130$  нм) характеризуется реакция комплексообразования 1-(*п*-толил)-3-метил-5-(бензилбензимидазол-2-ил)формазана с ионами Pb(II), диапазон линейности соответствует концентрациям 0,05-1 мкг/мл.

При апробировании разработанных оптических элементов на реальных объектах показано удовлетворительное совпадение данных визуального определения с результатами количественного анализа в области средних значений стандартной шкалы.

## МЕТОДИКА КАЛИБРОВКИ ИНТЕГРИРУЮЩЕЙ СФЕРЫ

**Звеков А.А.,<sup>а</sup> Каленский А.В.,<sup>б</sup> Пидгирный М.П.,<sup>б</sup> Ананьева М.В.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>*Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН,  
650000, Кемерово, Советский проспект, 18, e-mail:zvekova@gmail.com*

<sup>б</sup>*Кемеровский государственный университет, 650043, Кемерово, Красная, 6*

Одним из препятствий при применении интегрирующей сферы в методах спектроскопии светорассеивающих является полуколичественный характер результатов измерений, так как образец обычно находится вне сферы и значительная часть рассеянного излучения теряется. В настоящей работе предложена методика определения параметров интегрирующей сферы, которая позволяет проводить количественное сравнение результатов измерения и моделирования.

Получены спектральные зависимости коэффициентов диффузного отражения  $R$  и полного пропускания  $T$  (диффузная и баллистическая компоненты) коллоидных систем содержащих поглотитель излучения (метиленовый красный) и рассеиватель (наночастицы диоксида титана). Показано, что в области отсутствия поглощения отношение  $F(\lambda) = \frac{T + R - 100 \cdot \exp(-k_s l)}{100 \cdot (1 - \exp(-k_s l))} \approx 0.53$ , где  $k_s$  – спектральная зависимость показателя рассеяния. Величина  $F$  практически не зависит от длины волны и концентрации рассеивателя, что означает меньший поперечный размер области рассеяния света, чем окна сферы.

Проведены расчеты спектральных зависимостей  $R(\lambda)$  и  $T(\lambda)$  в рамках уравнения переноса излучения при варьировании эффективного показателя преломления материала кюветы, и максимальных углов проникновения излучения в сферу с использованием предварительно полученных спектральных зависимостей показателей поглощения раствора метиленового красного и показателя рассеяния взвеси диоксида титана. Спектральные зависимости  $R(\lambda)$  и  $T(\lambda)$  полученные с образцами различной концентрации описываются при близких значениях параметров. Предложенная методика калибровки позволяет непосредственно использовать методы теории переноса излучения для восстановления спектральных зависимостей показателей поглощения и рассеяния из экспериментальных данных. Обсуждаются возможности применения методики для задач аналитической и физической химии.

Работа поддержана грантом Президента РФ, МК-4331.2015.2, Российским Фондом Фундаментальных Исследований, 16-32-00286 мол\_а, и Министерством образования и науки РФ, НИР 3603 по заданию 64/2014.

## ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДОВ ЭЛЕКТРОАНАЛИЗА В ОЦЕНКЕ ПОЛИФЕНОЛ-ПРОТЕИНОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

**Зиятдинова Г.К., Козлова Е.В., Будников Г.К.**

*Казанский федеральный университет,  
420008, Казань, Кремлевская, 18, e-mail: Ziyatdinovag@mail.ru*

Основным источником фенольных антиоксидантов (АО) являются продукты питания, содержащие широкий круг биологически активных веществ, оказывающих взаимное влияние, что может приводить к изменению свойств отдельных соединений, в том числе их *in vivo* и *in vitro* биодоступности. Так, возможно прямое взаимодействие фенольных АО с липидами, полисахаридами и протеинами матрицы, причем последнее наиболее значимо, поскольку заметно сказывается на антиоксидантных свойствах фенольных соединений. Поэтому разработка новых способов оценки взаимодействий фенольных АО с протеинами представляет практический интерес.

Фенольные АО легко вступают в реакции переноса электрона, что позволяет использовать для решения поставленной задачи методы гальваностатической кулонометрии и вольтамперометрии. Показано, что кулонометрическое титрование электрогенерированными гексацианофер-рат(III)-ионами открывает новые возможности для оценки полифенол-протеиновых взаимодействий, так как титрант селективен по отношению к фенольным соединениям. В условиях дифференциально-импульсной вольтамперометрии в качестве аналитического сигнала использовали токи окисления полифенолов на поликверцетин-модифицированном электроде.

В качестве модельных соединений были выбраны природные фенольные АО (рутин, кверцетин, дигидрокверцетин, катехин и эпигаллокатехингаллат) и молочные протеины (казеин, бычий сывороточный альбумин и  $\beta$ -лактоглобулин). *In vitro* биодоступность полифенолов оценивали как долю свободного фенольного АО. Установлено, что содержание доступного полифенола уменьшается по мере увеличения доли протеина в смеси, приводя к снижению *in vitro* биодоступности полифенолов.

Разработанные подходы апробированы на образцах чая, являющегося источником природных полифенолов в рационе человека. В качестве параметра, отражающего *in vitro* биодоступность полифенолов в присутствии протеинов молока, использовали антиоксидантную емкость (АОЕ). Установлено, что АОЕ чая значительно уменьшается в присутствии молока.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00507-а.

## рН-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ НИТРОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ НАНОПОРИСТЫХ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Ковалева Е.Г.,<sup>а</sup> Молочников Л.С.,<sup>б</sup> Степанова Д.П.,<sup>а</sup> Исакова К.Е.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет,  
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: e.g.kovaleva@urfu.ru

<sup>б</sup>Уральский государственный лесотехнический университет,  
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37

Нанопористые и наноструктурированные оксидные материалы в настоящее время находят широкое применение в различных отраслях науки и техники, включая гетерогенный катализ и адсорбцию крупных и мелких молекул. Данный обзор посвящен методикам определения важных электростатических характеристик поверхности и кислотно-основных свойств функциональных групп наноструктурированных и нанопористых оксидов кремния, алюминия, титана и циркония с помощью рН-чувствительных нитроксильных радикалов как спиновых зондов и меток<sup>1,2</sup>.

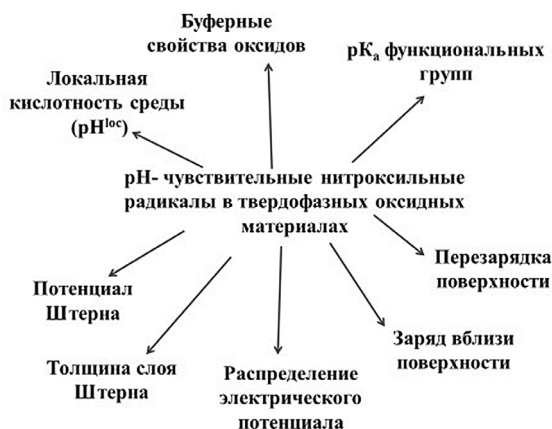


Рисунок 1.

### Литература

1. Kovaleva E.G., Molochnikov L.S. Nitroxides: Theory, Experiment and Applications. Ed. Kokorin, A.I., InTech, 2012, 211-246.
2. Kovaleva E.G., Molochnikov L.S., Venkatesan U., Marek A., Kozhikhova K.V., Mironov M.A., Smirnov A.I. *J. Phys. Chem. C*, 2016, DOI:10.1021/acs.jpcc.5b10241.

Работа выполнена при поддержке программы МО РФ, 1.1.07 ЕЗН, 2007-2011, и гранта РФФИ, проект 14-03-00898.

## **МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МЕТАЛЛАМИ ГРАФИТОВЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА**

**Колпакова Н.А., Дьяченко Е.Н., Оськина Ю.А., Шашков А.Б.**

*Национальный Исследовательский Томский политехнический университет, 634050,  
Томск, проспект Ленина, 30, e-mail: nak@tpu.ru*

В последние годы в электрохимических методах анализа часто используются модифицированные металлами графитовые электроды (ГЭ). Как правило указывается, что модификаторы повышают чувствительность определения элемента. Очень редко исследуется роль модификатора. Очень часто образование бинарного осадка (модификатор + определяемый элемент) приводит к образованию новых фазовых структур на поверхности ГЭ. Электроокисление компонентов из этих структур приводит к появлению дополнительных сигналов на вольтамперных кривых, природа которых неизвестна, как и возможность использовать их в аналитических целях. Свойство таких электродов, модифицированных наночастицами металлов, изучены мало, потому что оценить состав наноразмерных фазовых структур известными рентгеноструктурными методами не представляется возможным.

В работе проведены исследования и разработана методика оценки фазового состава наноразмерных бинарных осадков, осажденных на поверхность ГЭ. Для определения размеров наночастиц на поверхности ГЭ использовался метод растровой электронной микроскопии. Для оценки состава ИМС или твердого раствора на поверхности электрода разработан расчетный метод, основанный на оценке смещения потенциала максимума пика селективного электроокисления металла из твердого раствора или ИМС. Оценка реальной поверхности электрода проводилась кулонометрически и с использованием метода хроноамперометрии.

Полученные данные использованы для оценки качества изготавливаемых электродов для вольтамперометрических измерений, для теоретического обоснования выбора модификатора, позволяющего увеличивать чувствительность определяемого элемента, а также для определения ряда элементов на модифицированных металлами ГЭ методом инверсионной вольтамперометрии, которые не имеют собственных пиков электроокисления (родий, платина) в рабочей области ГЭ.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания «Наука», 3805 (1.1488.2015).



## ИЗОТОПНАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

**Кроль О.В.,<sup>а</sup> Виниченко Н.В.,<sup>а,в</sup> Голинский Д.В.,<sup>а</sup> Белый А.С.,<sup>а,в</sup> Дроздов В.А.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,  
644040, Омск, Нефтезаводская, 54

<sup>б</sup>Омский региональный Центр коллективного пользования СО РАН,  
644040, Омск, Нефтезаводская, 54, e-mail: ole-jolie@yandex.ru

<sup>в</sup>Омский государственный технический университет,  
644050, Омск, проспект Мира, 11

Применение метода изотопной масс-спектрометрии (ИМС) открывает дополнительные возможности для исследования некоторых каталитических процессов. Проведенные ранее работы с использованием реагентов с мечеными атомами показали важность и актуальность полученных результатов<sup>1,2</sup>.

Следующий этап исследований посвящен изучению процессов взаимодействия метана с C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> углеводородами. В данной работе получены результаты по превращению метана (<sup>13</sup>CH<sub>4</sub>) с пентаном (n-C<sub>5</sub>) на катализаторе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с нанесенными благородными металлами.

Продукты реакций в виде газовой или жидкой фаз разделяли на газовом хроматографе и анализировали на магнитном масс-спектрометре *Delta V Advantage*. Количественное содержание изотопа <sup>13</sup>C рассчитывается относительно международного стандарта VPDB. Анализ образцов показал, что все ароматические соединения (бензол и толуол) содержат <sup>13</sup>C. Количество обогащенных продуктов различается в зависимости от природы нанесенного металла.

Полученные результаты дают возможность для развития и усовершенствования процессов переработки углеводородных газов. Таким образом, использование высокочувствительного экспрессного метода ИМС для исследования данных каталитических реакций позволило подтвердить участие метана в образовании ароматических углеводородов.

### Литература

1. Голинский Д.В., Виниченко Н.В., Пашков В.В., Удрас И.Е., Кроль О.В., Талзи В.П., Белый А.С. *Кинетика и катализ*, 2016, в печати.
2. Potapenko O.V., Doronin V.P., Sorokina T.P., Krol O.V., Likholobov V.A. *Applied Catalysis A: General*, 2016, **516**, 153.

Работа выполнена на приборной базе Омского ЦКП СО РАН.

**РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ ГОЛОГРАФИЯ КАК МЕТОД  
3D-ВИЗУАЛИЗАЦИИ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ****Кузнецов М.В.,<sup>a</sup> Огородников И.И.,<sup>a</sup> Яшина Л.В.<sup>b</sup>**<sup>a</sup>*Институт химии твердого тела УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, Первомайская, 91, e-mail: kuznetsov@ihim.uran.ru*<sup>b</sup>*Московский государственный университет,  
119991, Москва, Ленинские горы, 1/3, e-mail: Yashina@inorg.chem.msu.ru*

Атомная структура поверхности занимает важное место в современной науке о материалах. Очевидные успехи в этой области связаны с развитием экспериментальных методов изучения поверхности и теоретических подходов ее моделирования. Одной из проблем анализа состояния поверхности является определение позиций атомов не только на поверхности, но и в слоях, непосредственно примыкающих к ней. Если в первом случае исчерпывающую информацию дает метод сканирующей туннельной микроскопии, то для анализа атомной структуры второго, третьего и т.д. слоев под поверхностью требуются подходы, использующие эффекты рассеяния и дифракции, например, электронов. В докладе обсуждаются возможности и результаты реализации нового подхода в анализе атомной структуры поверхностных слоев твердого тела, основанного на совместном использовании методов фотоэлектронной дифракции и голографии. Здесь в качестве носителей аналитической информации выступают электроны от внутренних источников – атомов-эмиттеров, расположенных как на поверхности, так и под ней на глубине до 3-5 нм<sup>1</sup>. Выделяя фотоэлектроны конкретного сорта атомов можно, вместе с количественной и химической информацией получать данные об их локальном структурном окружении и, в конечном итоге, восстанавливать и визуализировать атомную структуру поверхностных слоев в виде 3D-изображений<sup>2</sup>. В настоящей работе мы демонстрируем возможности фотоэлектронной голографии при изучении топологических изоляторов на основе слоистых кристаллов Bi<sub>2</sub>X<sub>3</sub> (X=Se,Te)<sup>3</sup>.

**Литература**

1. Кузнецов М.В., Огородников И.И., Ворох А.С. *Успехи химии*, 2014, **83**, 13.
2. Matsushita T., Matsui F., Daimon H., Hayashi K. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2010, **178**, №1-3, 195.
3. Kuznetsov M.V., Yashina L.V., et. al., *Phys. Rev. B.*, 2015, 91, № 8, 085402.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-03-00121.

## РЕНТГЕНОВСКИЙ СПЕКТРОМЕТР ПОЛНОГО ВНЕШНЕГО ОТРАЖЕНИЯ С ВОЛНОВОДОМ-РЕЗОНАТОРОМ ПРИ РАСПОЛОЖЕНИИ ОБРАЗЦА В ПОЛЕ ЭТОГО РЕЗОНАТОРА

Лукьянченко Е.М.,<sup>а</sup> Егоров В.К.,<sup>б</sup> Руденко В.Н.,<sup>а</sup> Егоров Е.В.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>ООО «Полюс», С-Петербург, e-mail: emluk@mail.ru

<sup>б</sup>Институт Проблем Технологии Микроэлектроники РАН,  
142432, Черноголовка, акад. Осипьяна, 6

Метод рентгенофлуоресцентного анализа в условиях полного внешнего отражения (РФА ПВО) является одним из наиболее эффективных методов элементного анализа материалов [1]. Для формирования рентгеновских потоков повышенной радиационной плотности в РФА ПВО спектрометрии, является плоский рентгеновский волновод-резонатор. Сравнение схем РФА ПВО и РФА ПВО с волноводом-резонатором (РФА ПВОВР) представлено на рис. 1.

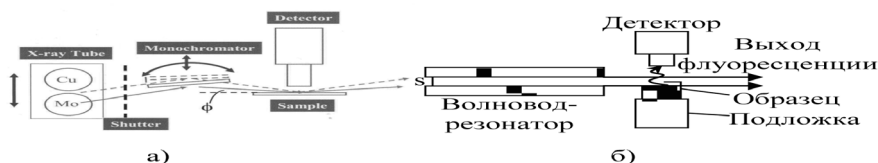


Рис. 1 Сравнение рентгенооптических схем традиционного РФА ПВО (а) и РФА ПВОВР (б)

**Рисунок 1.** Сравнение рентгенооптических схем РФА ПВО (а) и РФА ПВОВР (б).

В рентгенооптической схеме РФА ПВОВР, располагаем исследуемый образец на кварцевой подложке прямо в потоке волновода-резонатора (рис. 2). В этом случае образец замыкает плоскость одного из рефлекторов и тогда эффективность возбуждения максимальна. В докладе приведены аналитические характеристики метода и примеры его применения в нанотехнологии, экологии, медицине, нефтехимии [2].



Рис. 2 Сравнение рентгенооптических схем традиционного РФА ПВО (а) и РФА ПВОВР (б)

**Рисунок 2.** Схема модифицированного РФА ПВОВР спектрометра.

### Литература

1. Klockenkamper R. Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis. – NY: Wiley, 1997. – 245p.
2. Лукьянченко Е.М. и др. // Съезд аналитиков России, 2013, Москва, 98.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 15-08-02618.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ**

**Мальцев А.С., Бахтеев С.А., Юсупов Р.А.**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет  
имени Кирова, 420015, Казань, Карла Маркса, 68, e-mail: artemmaltsev1@gmail.com*

В работе представлены результаты определения токсичных элементов в пищевой продукции, как в жидких (молоко, питьевая вода, соки, алкогольная продукция), так и в твердых образцах (мясная продукция, твердая молочная продукция).<sup>1,2</sup> Произведено сравнение с нормами ПДК, установленными для этих объектов.

Представлены методики пробоподготовки для качественного и количественного анализа. Для количественного анализа используется метод введения внутреннего стандарта, в качестве которого выбран раствор кобальта с известной концентрацией.

Разработана методика неdestructивного определения токсичных элементов в пищевой продукции методом РФА ПВО. Оценены метрологические характеристики разработанной методики.

Метод РФА ПВО реализован на спектрометре S2 PICOFOX компании Bruker.

В работе также рассмотрены альтернативные способы подготовки подложек, использующихся в качестве прободержателей и влияние их загрязненности на конечные результаты анализа.

Рассчитаны экспрессность и экономичность проведения анализа пищевых продуктов на наличие токсичных элементов методом РФА ПВО относительно других наиболее используемых в этой сфере аналитических методов, как атомно-абсорбционная спектроскопия и атомно-эмиссионная спектроскопия. Использование РФА ПВО как альтернативного метода позволяет экономить время анализа в 3 раза.

### ***Литература***

1. Мальцев А.С. Анализ концентраций токсичных элементов в молоке методом РФА ПВО/ А.С.Мальцев, Махмуд Башар Абдулазиз, С.А.Бахтеев, Р.А.Юсупов// Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т.18. № 20. С.117-118
2. Пашкова Г.В. Рентгенофлуоресцентный анализ молока и основанных на нем продуктов/ Г.В. Пашкова// Аналитика и контроль. 2010. Т.14. № 1. С. 4-15

Работа выполнена в рамках утвержденного задания 4.1584.2014/К конкурсной части государственного задания на 2014-2016 гг. Измерения проведены на оборудовании ЦКП КНИТУ.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СВИНЦА В ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ В ДИАПАЗОНЕ 0,0030 – 0,050 МГ/Л МЕТОДОМ РФА ПВО

**Махмуд Башар Абдулазиз,<sup>а,б</sup> Бахтеев С.А.,<sup>б</sup> Юсупов Р.А.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Кафедра химии Колледжа «Образование для чистой науки»,  
Университет Анбар, Ирак

<sup>б</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
420015, Казань, Карла Маркса, 68, e-mail: bashar\_msc@yahoo.com

В работе предложен экспрессный и экономичный метод анализа свинца в питьевых водах в области концентраций 0.0030 – 0.050 мг/л. Представлены экономичность, экспрессность, информативность и метрологические характеристики градуировочных функций и результатов анализа. Показаны необходимость во время отбора проб питьевой и природной пресной воды добавления азотной кислоты особой чистоты с концентрацией 0.1 моль/л в количестве 10% от объема пробы воды, а так же нормирования сигнала анализируемого элемента внутренним стандартом.

Метрологическая проработка проведена с помощью программного алгоритма «МП-343», разработанного авторами.

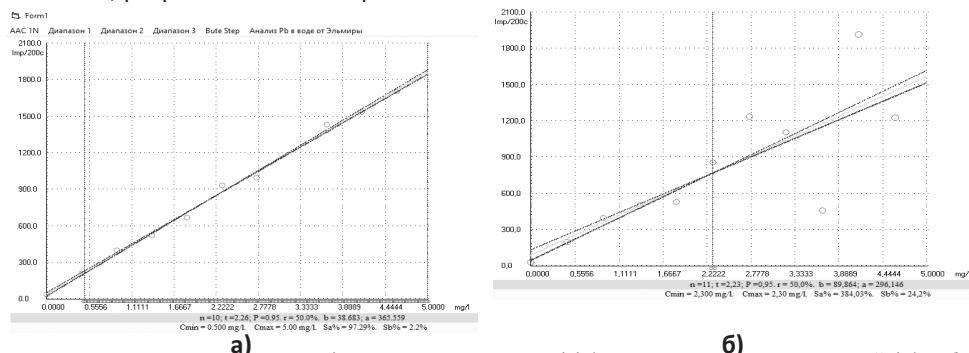


**Рис. 1** – Зависимость сигнала Pb от концентрации Pb(II) в растворе с нормировкой (а) и без нормировки (б).

### Литература

1. Пашкова Г.В., Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентное определение элементов в воде с использованием спектрометра с полным внешним отражением // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 2. С. 120-140.
  2. Толоконников И.А., Савичев А.Т., Москалец А.С. Новые возможности энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного способа для анализа питьевых вод // Ж. аналит. химии. 2009. Т. 64, № 9. С. 944-948.
- Работа выполнена в рамках утвержденного задания 4.1584.2014/К конкурсной части государственного задания на 2014-2016 гг.

## **СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СРЕД**

**Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Ситникова В.Е.**

*Тверской государственный университет,  
170002, Тверь, Садовый переулок, 35, e-mail: pavel.pakhomov@mail.ru*

В настоящее время производство различных дисперсных полимерных материалов, таких как композиты, мембраны, сорбенты и др., быстро растет. Существует множество методов для характеристики строения таких материалов, но каждый из них имеет свои преимущества и недостатки. Спектроскопический метод, предложенный нами и используемый в оптическом диапазоне длин волн (УФ, видимый, ближний, средний и дальний ИК диапазоны), является неразрушающим, не требует сложной подготовки образцов и открывает дополнительные возможности для анализа полимерных дисперсных систем.

Известно, что при прохождении излучения через образец его ослабление происходит за счет поглощения и рассеяния. Суть нашего спектроскопического подхода заключается в выделении и анализе компоненты, связанной с ослаблением падающего на образец излучения за счет его рассеяния на порах или частицах наполнителя. После соответствующей обработки спектров рассеяния с помощью предлагаемого метода можно оценить пористость или степень наполнения полимерного материала, распределение рассеивающих частиц по размерам, анизотропию и ориентацию анизотричных рассеивающих частиц в объеме полимерной матрицы.

Метод был апробирован при изучении различных полимерных рассеивающих («мутных») сред: трековые мембраны, ксерогели, композиты с различными типами наполнителей, смеси, реакторные порошки и др. В ходе проведенных исследований установлено, что во всех случаях наблюдается эффект упругого дифракционного рассеяния. Полученные сведения о строении анализируемых материалов нашли свое подтверждение при их анализе независимыми методами оптической и электронной микроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект №4.1325.2014/К), государственного задания "Обеспечение проведения научных исследований" на базе ЦКП Тверского государственного университета и Российско-Германского междисциплинарного научного центра (G-RISC).

## ПОЛИМЕРНЫЕ И ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

**Писарев О.А.,<sup>а,б</sup> Полякова И.В.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
199004, Санкт-Петербург, Большой проспект В.О., 31, e-mail: chrom79@yandex.ru

<sup>б</sup>Санкт-Петербургский государственный политехнический университет  
Петра Великого, 195251, Санкт-Петербург, Политехническая, 29

Разработаны методы синтеза новых полимерных и органо-неорганических молекулярно импринтированных сорбентов со свойствами искусственных макромолекулярных рецепторов, имитирующих биоспецифическое сродство к молекулам лизина, эритромицина, мочевой кислоты, глюкозы и холестерина. Оптимизация условий синтеза осуществлена путем варьирования термодинамического качества растворителя, количества и длины кросс-агента, природы порообразователя, степени разбавления смеси функциональных мономеров, связанных с темплатами, а также соотношения функциональный мономер/кросс-агент/темплат. С целью увеличения кинетической доступности и динамической специфичной емкости искусственных рецепторов разработаны методы поверхностного импринтинга полимерных и гибридных органо-неорганических матриц.

Исследованы равновесная и кинетическая селективности сорбции целевых биологически активных веществ (БАВ) синтезированными сорбентами, а также соотношение вкладов специфичных и неспецифичных взаимодействий в общую селективность извлечения целевых токсинов из модельных растворов и многокомпонентных смесей.

Определены интервалы скоростей подвижной фазы, когда целевые БАВ двигаются по сорбционной колонке в равновесном динамическом режиме. Получены условия равновесного обострения сорбционных фронтов целевых БАВ в случае смешанных взаимодействий сорбент-сорбат.

Систематически исследованы области неравновесных режимов динамики сорбции, при которых дистанция между разделяемыми БАВ значительно увеличивается при существенном сокращении времени эксперимента по сравнению с традиционным принципом максимального различия коэффициентов распределения в рамках равновесного сорбционного процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00862.

## **ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАНАРНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ГАЗОВОГО АНАЛИЗА**

**Платонов И.А., Платонов В.И., Горюнов М.Г.**

*Самарский государственный аэрокосмический университет им. акад. С.П.  
Королева, 443086, Самара, Московское шоссе, 34, e-mail: pia@ssau.ru*

Ярко выраженной тенденцией развития современного приборостроения является миниатюризация аналитической аппаратуры с целью проведения конкретных видов анализа<sup>1</sup>. К достоинствам микроприборов можно отнести малые габариты, вес и экспрессность анализа. Кроме того, использование микроприборов позволяет проводить анализ «на месте» и получать результаты в режиме реального времени, при этом существенно уменьшается вероятность изменения пробы при ее хранении и транспортировке, экономятся время и средства на консервацию и перевозку образцов. Применение миниатюрных газохроматографических модулей, благодаря использованию современных технологий и материалов, в том числе микроэлектромеханических систем, открывает новые возможности для обеспечения безопасности на производствах, в машиностроении, в космонавтике, а также в решении задач нефте- и газоперерабатывающего комплекса<sup>2</sup>. В работе представлен микрохроматограф (узлы и блоки которого изготовлены на плоскости), не уступающий по метрологическим характеристикам стационарным газовым хроматографам, доступный широкому кругу потребителей. В процессе работы были решены следующие задачи: изготовлены микродозатор газовых проб, микрохроматографическая колонка на плоскости, термохимический детектор, адаптированный для работы с узлами на плоскости.

### ***Литература***

1. Микрофлюидные системы для химического анализа / Под ред. Золотова Ю.А., Курочкина В.Е.. М: ФИЗМАТИЗДАТ, 2011. 528 с.
2. Борзенко А.Г. // *Научное приборостроение*. 2005.Т. 15. № 3.С. 22.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы» (RFMEFI57514X0106)



## ПРОИЗВОДНЫЕ С ФИКСИРОВАННЫМ ЗАРЯДОМ В МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ МАЛДИ: АНАЛИЗ СПИРТОВ И ФЕНОЛОВ

**Половков Н.Ю.,<sup>а</sup> Жиляев Д.И.,<sup>а</sup> Ильющенкова В.В.,<sup>а,б</sup> Борисов Р.С.,<sup>а,б</sup> Заикин В.Г.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 29, e-mail: borisov@ips.ac.ru

<sup>б</sup>Российский университет дружбы народов, 117198, Москва, Миклухо-Маклая, 6

Являясь эффективным методом исследования высокомолекулярных и полярных органических соединений, масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ) имеет один существенный недостаток: многие малополярные и неполярные соединения не удается ионизировать этим методом. Одним из перспективных подходов, позволяющих существенно преодолеть этот недостаток, является привлечение предварительной дериватизации, основанной на введении в анализируемую молекулу ковалентно-связанного заряда, который обеспечивает десорбцию катионов под действием лазерного луча. Разработке такой методики для анализа спиртов и фенолов и посвящена настоящая работа.

В основе предлагаемого способа химической модификации лежит ацилирование аналитов галогенангидридами галоген-замещенных кислот в присутствии азотистых оснований. Предполагается, что в такой трехкомпонентной реакционной смеси реакции ацилирования спиртовой группы и кватернизации амина будут протекать параллельно, причем спирты могут подвергаться ацилированию не только ангидридами кислот, но и возникающими из них аммонийными солями.

В качестве аналитов и реагентов нами были выбраны коммерчески доступные соединения: различные терпенолы, хлорзамещенные фенолы и ацилирующие агенты с атомом галогена в углеводородной цепи. Зарегистрированные масс-спектры МАЛДИ производных, полученных как из индивидуальных соединений, так и их смесей, содержали только пики катионных частей этих молекул, что позволяет однозначно устанавливать молекулярные массы исходных аналитов. При этом наилучшие результаты были достигнуты при использовании в качестве ацилирующих агентов 3-йод- и 3-бромпропионил хлорида, а также 5-бромвалерил хлорида.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-07616а.

## РЕАКЦИИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ПРИ СООСАЖДЕНИИ С ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

**Поляков Е.В., Волков И.В., Хлебников Н.А., Иошин А.А.**

*Институт химии твердого тела, УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, Первомайская, 91, e-mail: polyakov@ihim.uran.ru*

Доклад посвящён исследованию гуминовых кислот (НА) как природных многофункциональных реагентов в реакциях сорбции ионов микроэлементов (М) методом соосаждения/коллоидно-химической экстракции<sup>1</sup>. Обсуждаются результаты исследования сорбции ионов М образцами растворов природных и синтетических НА в режиме соосаждения с протонированной НА при pH=2 и последующей коллоидно-химической экстракцией комплексов  $M(НА)_n$  | НА(colloid) в изобутиловый спирт. Анализ моделей сорбционного взаимодействия ионов М с НА показал, что адекватно описывает изученные системы модель Лангмюра с двумя типами сорбционных центров. Сорбция ионов М коллоидом НА происходит в форме комплекса  $M(НА)_n$  с  $n=1$ .

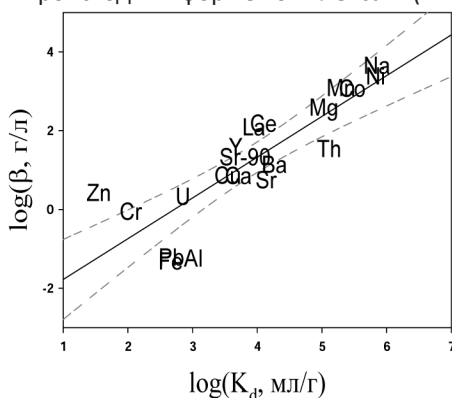


**Рисунок.** Соотношение устойчивости несорбирующегося  $M(НА)_2$ -комплекса ( $B$ ) и сродства ( $K_d$ ) комплекса  $M(НА)$  при соосаждении с НА, pH=2, 22 С.

Комплексы  $M(НА)_n$  с  $n=2$  в процессе соосаждения являются несорбируемыми ( $K_d < 1$ ). Установлены сорбционное сродство ( $K_d$ ) комплексов  $M(НА)_n$  для  $n=1$ , устойчивость ( $B$ ) комплексов микроэлементов с  $n=2$  (см. рисунок). Обсуждаются проблемы использования найденных закономерностей соосаждения микроэлементов/радионуклидов с НА на принципах конкурентной сорбции и зелёной химии в технологиях дезактивации поверхностей, почв, донных отложений.

### Литература

1. Поляков Е.В. 7-я Российская конференция по радиохимии "Радиохимия-2012", 2012, Дмитровград: ООО ВДВ ПАК, 2012, 343.

Работа поддержана РФФИ, проект 16-33-00136, УрО РАН, проект 15-6-3-2.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ОРГАНОВ И ТКАНЕЙ МОРСКИХ ГИДРОБИОНТОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Полякова Н.В., Стеблевская Н.И.

*Институт химии ДВО РАН, 690022, Владивосток,  
проспект 100-летия Владивостока, 159, e-mail: nvpolyakova@mail.ru*

К настоящему времени накоплен огромный материал о химическом составе морских организмов. Результаты исследований микроэлементного состава морских гидробионтов были получены на организмах как океанической пелагиали, так и обитающих в прибрежных акваториях и эстуариях рек. Причем именно в последнем случае колебания концентраций микроэлементов, в том числе и токсичных, в результате антропогенного воздействия значительно варьируют и непостоянны в компонентах среды по сравнению с океаническими водами. Поэтому количественная оценка содержания микроэлементов в морских организмах в сравнительном аспекте важна как для практических целей, так и для решения фундаментальной проблемы – выяснения причин, определяющих микроэлементный состав. Знание элементного состава органов и тканей морских промысловых гидробионтов позволяет правильно судить об их качестве, пищевой ценности и безопасности, кроме того, в этом направлении требуются дальнейшие исследования для установления пороговых концентраций, превышение которых ведет к необратимым физиологическим процессам.

Для объективной оценки содержания элементов, и особенно микроэлементов в органах и тканях гидробионтов необходимо использовать современные высокоточные и экспрессные методы анализа. В данной работе определение концентрации элементов проводили методами рентгенофлуоресцентного анализа: энергодисперсионным (ЭДРФА) и с полным отражением (РФА ПВО). Рентгенофлуоресцентный метод характеризуется широким диапазоном определяемых элементов (от Na до U) и их концентраций: от 100 до  $10^{-4}\%$  для ЭДРФА, от 100 до  $10^{-8}\%$  для РФА ПВО, измеряемых одновременно за короткий (100-500с) промежуток времени. Количественное определение элементов проводили с использованием методов внутреннего стандарта (РФА ПВО) и фундаментальных параметров (ЭДРФА), точность контролировали по стандартным образцам состава и аттестованным смесям. Объекты исследования – промысловые и культивируемые гидробионты залива Петра Великого (Японское море).

Полученная нами информация о содержании элементов, в том числе токсичных, в органах и тканях гидробионтов дополняет и расширяет сведения о химико-экологической ситуации в заливе Петра Великого.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА ГИДРОБИОНТОВ ОЗЕРА БАЙКАЛ**

**Раднаева Л.Д.,<sup>а,б</sup> Базарсадуева С.В.,<sup>а</sup> Тараскин В.В.<sup>а,б</sup>**

*<sup>а</sup>Байкальский институт природопользования СО РАН,  
670047, Улан-Удэ, Сахьяновой, 6, e-mail: radld@mail.ru*

*<sup>б</sup>Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, Смолина, 24а*

Озеро Байкал - Участок Мирового Природного Наследия, старейший (25 млн. лет) и самый большой (23000 км<sup>3</sup>) пресноводный водоем в мире с уникальной ихтиофауной, большая часть видов которой – эндемичные. Глубоководные сообщества рыб и других организмов приспособились к высокому давлению, низкой температуре и нерегулярным источникам питания. Систематических исследований особенностей биохимии глубоководных организмов практически не проводилось. В ходе Международной экспедиции «Миры на Байкале» при помощи глубоководных обитаемых аппаратов «Мир-1» и «Мир-2» решались самые важные задачи исследования и получения новых данных об экосистеме, рельефе и геологии озера Байкал.

Впервые проведено систематическое изучение ЖК-профилей байкальских рогатко-видных рыб (подотряд Cottoidei), принадлежащих к различным экологическим группам. Обнаружена зависимость ЖК состава мышечных тканей рыб от образа жизни. Абисальные виды характеризуются большей степенью ненасыщенности, чем приспособленные к обитанию в пелагиали. При этом у абисальных видов содержатся меньшие уровни ПНЖК и НЖК, а у пелагических – большие уровни МНЖК. Обнаружены видовые особенности ЖК-состава, а также меньшая степень ненасыщенности сердечных тканей по сравнению с мышечными. Выявлен липидный состав (около 100 соединений) и определены маркерные компоненты микроорганизмов (ЖК, альдегиды, стерины) в глубоководных губках и донных осадках методом ГХ-МС. Данные о вариациях уровней жирных кислот в гидробионтах озера Байкал в зависимости от различных факторов могут использоваться при мониторинге экологического состояния озера Байкал.

Работа выполнена в рамках программы ФНИ государственных академий наук, проект V. 46.5.2, комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН № II.2 «Интеграция и развитие» и при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-44-042330.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА МЕТАСТАБИЛЬНОЙ СИСТЕМЫ СПЛАВОВ КАДМИЙ – СУРЬМА МЕТОДОМ ЛОКАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

**Рублинецкая Ю.В., Слепушкин В.В., Лосева М.А., Ильиных Е.О.**

*Самарский государственный технический университет, 443100, Самара,  
Молодогвардейская, 244, e-mail: july\_rub@mail.ru*

Равновесная диаграмма состояния системы термических сплавов Cd – Sb может быть представлена как совокупность двух простых эвтектических диаграмм на основе компонентов Cd – CdSb и CdSb – Sb<sup>1</sup>. В метастабильном состоянии обнаружены ещё два соединения, которые имеют состав: Cd<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> и Cd<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>. В связи с этим, при литье сплавов в изложницу, возникает проблема оперативного контроля фазового состава слитков сплава и приведения их в равновесное состояние.

Предложена простая и экспрессная методика оценки фазового состава сплавов Cd – Sb методом локального электрохимического анализа (ЛЭА)<sup>2</sup>. Результаты такого анализа приведены в таблице. Очевидно, что метод ЛЭА более чувствителен по сравнению с традиционным методом рентгенофазового анализа (РФА) при определении фазового состава сплавов в метастабильном состоянии.

**Таблица 1.** Результаты фазового анализа образцов сплавов Cd – Sb методами РФА и ЛЭА

| Содержание Cd в сплаве,<br>% масс. | Фазовый состав                             |                                                                              |
|------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
|                                    | метод РФА                                  | метод ЛЭА                                                                    |
| 100,00                             | Cd                                         | Cd                                                                           |
| 69,61                              | Cd, Cd <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> , CdSb | Cd, Cd <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> , Cd <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> , CdSb |
| 19,97                              | CdSb, Sb                                   | Cd <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> , CdSb, Sb                                   |
| 00,00                              | Sb                                         | Sb                                                                           |

### **Литература**

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Том I - М.: Металлургиздат, 1961. – 608 с.
2. Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В. Локальный электрохимический анализ. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. — 312 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания в сфере научной деятельности в части проведения научно-исследовательских работ (фундаментальных научных исследований, прикладных научных исследований и экспериментальных разработок) и РФФИ, проект 16-38-00816.

## **ДУГОВОЙ ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ БЕЗ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ОБРАЗЦОВ**

**Савинов С.С., Дробышев А.И.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, e-mail: s.s.savinov@spbu.ru*

Модернизация методов элементного анализа жидких биологических объектов является одним из важных направлений развития современной аналитической химии. Среди методов атомного спектрального анализа наиболее востребованными для решения указанной задачи являются атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС–ИСП) и атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией (ААС–ЭТА). Однако, указанные методы обладают рядом недостатков, в частности, ААС–ЭТА в общем случае является одноэлементным методом, а для АЭС–ИСП необходимо проводить пробоподготовку (минерализацию или разбавление). Альтернативой может являться дуговая АЭС сухого остатка, которая позволяет напрямую анализировать малые объемы неорганических проб с низкими пределами обнаружения, однако, прямой анализ биопроб невозможен из-за матричных влияний.

Цель данной работы – разработка способа определения микроэлементного состава биологических жидкостей с использованием указанного метода минуя этап минерализации пробы. Исследования выполнялись на установке МФС-8 с использованием многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС («ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирск). Растворы сравнения для построения градуировочных графиков готовились путем разбавления деионизированной водой стандартного многоэлементного раствора CertiPUR IV.

Разработанный способ анализа был использован для определения содержаний эссенциальных и токсичных микроэлементов в образцах сыворотки крови и слюны. Правильность результатов подтверждена методом разбавления и добавок, а также сравнением с результатами референтных методов. Найденные содержания элементов в биопробах и их интервалы находятся в удовлетворительном согласии с литературными данными.

При выполнении исследований использовалось оборудование Ресурсного образовательного центра по направлению химия и Ресурсного центра «Методы анализа состава вещества» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

## ОСОБЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТНОЙ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И АКРИЛОНИТРИЛА ПО ДАННЫМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

**Сазанова Т.С.,<sup>а</sup> Богачева К.В.,<sup>а,б</sup> Мочалова А.Ю.,<sup>б</sup> Воротынцев И.В.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,  
603950, Нижний Новгород, Минина, 24, e-mail: yarymova.tatyana@yandex.ru

<sup>б</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
603950, Нижний Новгород, проспект Гагарина, 23

Один из путей развития мембранных технологий газоразделения является улучшение их основных характеристик – проницаемости и селективности, а также устойчивости и механической прочности в условиях эксплуатации. Существенное улучшение этих свойств может быть достигнуто путем блок- и привитой сополимеризации и получения механических полимерных композиций (смесей).

Цель настоящей работы состояла в изучении поверхности полимерных систем на основе хитозана (ХТЗ) и акрилонитрила (АН) в виде блок- и привитого сополимеров методом атомно-силовой микроскопии (АСМ)<sup>1</sup>, который позволяет изучать образцы без предварительной обработки и специальной пробоподготовки, что дает возможность изучать их в неизмененном состоянии.

АСМ-сканирование полимерных мембран с помощью сканирующего зондового микроскопа SPM-9700 (Shimadzu, Япония) в режиме модуляции силы позволило определить основные параметры шероховатости их поверхности и провести их топографический анализ. По данным АСМ была выполнена оценка распределения структурных единиц (зерен) по размерам путем аппроксимирования гистограмм с использованием нормального и логнормального законов, справедливость которых была подтверждена с помощью критерия согласия Пирсона<sup>2</sup>, наиболее строгого из известных. А также проведен сравнительный анализ результатов АСМ с результатами физико-механических испытаний.

### **Литература**

1. Сазанова Т.С., Воротынцев И.В., Куликов В.Б., Давлетбаева И.М., Зарипов И.И. // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 2.
2. Ханукаева А.Ю., Филиппов А.Н., Бильдюкевич А.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2014. Т. 4. № 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 15-19-10057.

## ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ

Смирнов А.В., Пантелеев М.А., Кривецкий В.В., Румянцева М.Н., Гаськов А.М.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991,  
Москва, Ленинские горы, 1/3, e-mail: gaskov@inorg.chem.msu.ru

Полупроводниковые газовые сенсоры используются для детектирования опасных химических веществ в воздухе. Снижение нижнего порога обнаружения целевых компонентов возможно путем совмещения полупроводниковых сенсоров с адсорбционным концентрированием. Повышение селективности достигнуто направленным модифицированием поверхности нанокристаллических полупроводниковых оксидов и созданием специфических сорбентов, работающих в режиме адсорбция-термодесорбция. Селективность определения может быть дополнительно повышена за счет каталитического превращения целевых веществ в продукты, детектируемые полупроводниковыми сенсорами более избирательно.

Синтезированы новые сенсорные материалы и сорбенты, высокая реакционная способность и селективность которых достигалась путем направленного модифицирования их поверхности каталитическими кластерами на основе благородных металлов Au, PtO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, PdO или оксидов металлов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NiO, CuO, MoO<sub>3</sub><sup>1,2</sup>.

Совмещение предварительного концентрирования с полупроводниковыми сенсорами использовано для детектирования ряда токсичных веществ в воздухе на уровне ПДК<sub>р.з.</sub>, в том числе для обнаружения малых концентраций несимметричного диметилгидразина (НДМГ) – высокотоксичного соединения, используемого в ракетной технике. Разработана двухканальная система для определения НДМГ и продукта его каталитической конверсии – диоксида азота. Система позволяет селективно детектировать НДМГ при его содержании в воздухе менее 0,1 мг/м<sup>3</sup>, т.е. менее 1 ПДК<sub>р.з.</sub>.

### Литература

1. Кривецкий В.В., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. *Успехи химии*, 2013, **82**, 917.
2. Marikutsa A.V., Rumyantseva M.N., Gaskov A.M. *J. Phys. Chem.*, 2014, **118**, 21541.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 14-19-00120.



## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ВЫСОКОПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ МАТРИЦАХ

**Соснов Е.А.**

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26,  
e-mail: sosnov@lti-gti.ru*

Технологии направленного синтеза твердых веществ, развиваемые с 1960-х гг. на базе "остовой" гипотезы В.Б.Алесковского, позволяют формировать на поверхности материалов различного состава и пространственного строения наноструктуры и покрытия наноразмерной толщины с заданными физико-химическими и эксплуатационными свойствами. Однако вследствие локальной неоднородности свойств используемых матриц (наличие структурных дефектов, вакансий, примесей, загрязнений, неравномерность распределения функциональных групп), невозможно гарантировать равномерность распределения наноструктур по поверхности материала и сплошность формируемых покрытий. Особенно заметны отклонения в свойствах различных участков поверхностей при модифицировании матриц с высокой удельной поверхностью и структурной микропористостью.

Необходимость прецизионного контроля характеристик таких материалов требует разработки методов инструментального анализа и оценки свойств на наноуровне. Одним из методов, позволяющих осуществлять контроль с требуемой точностью, является атомно-силовая микроскопия (АСМ), обладающая уникальной чувствительностью, разрешающей способностью и широким спектром исследуемых физико-химических характеристик в сочетании с простотой эксплуатации приборного парка.

В данном сообщении рассмотрены некоторые приемы пробоподготовки и методические особенности АСМ-исследований высокопористых матриц на примере кремнеземов различного генезиса, обладающих принципиально отличающейся пространственной структурой: крупнопористого силикагеля ШСКГ, кремнеземов SBA-15 и MT-17a (разработка ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН) с упорядоченным расположением наноразмерных трубчатых пор в процессе химической сборки наноразмерного титанооксидного покрытия. Полученные результаты сопоставлены со структурой оксидных покрытий, формируемых на поверхности плоских подложек (монокристаллический кремний, силикатные стекла) и показана высокая чувствительность АСМ к изменению в процессе химической сборки сверхтонких покрытий элементного состава и морфологии носителя.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00214, и РНФ, проект 14-13-00597.

## СТРАТЕГИЯ ПОИСКОВОГО ИОННОГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА С УФ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

**Сурсякова В.В.,<sup>а</sup> Бурмакина Г.В.,<sup>а,б</sup> Рубайло А.И.<sup>а,б,в</sup>**

<sup>а</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН,

660036, Красноярск, Академгородок, 50/24, e-mail: viktoria\_vs@list.ru

<sup>б</sup>Сибирский федеральный университет, 660041, Красноярск, проспект Свободный, 79

<sup>в</sup>Красноярский научный центр СО РАН, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24

Метод капиллярного электрофореза с ультрафиолетовым детектированием (КЭ-УФ) с успехом применяется для проведения ионного и молекулярного анализа различных объектов. Чаще всего проводится целевой анализ (target analysis) – определение веществ, которые исследователь заранее ожидает найти в данном объекте. Однако в этом случае возможно совпадение электрофоретических пиков оптимизированных веществ и веществ, чье присутствие исследователь не рассматривал.

В рамках данной работы предлагается стратегия поискового анализа проб неизвестного состава методом КЭ-УФ<sup>1</sup>. Стратегия включает: 1) анализ пробы с использованием стандартных фоновых электролитов для прямого и косвенного детектирования при таких условиях эксперимента, которые позволяли бы зарегистрировать пики с электрофоретическими подвижностями от максимально до минимально возможного значений; 2) расчет электрофоретических подвижностей и предварительная идентификация, 3) оптимизация разделения соединений на основе разности подвижностей и ширины пиков в единицах электрофоретической подвижности<sup>2</sup>, 4) анализ с использованием второго фонового электролита, расчет электрофоретических подвижностей и выбор, в случае необходимости, еще одного фонового электролита. Разработан набор расчетных инструментов ElphoSeparation для реализации стратегии. Проведена апробация предложенного подхода при анализе реального объекта сложного состава – растительного лекарственного препарата «Холосас» на основе водного экстракта из плодов шиповника.

### Литература

1. Sursyakova V.V., Burmakina G.V., Rubaylo A.I. *Analytical Chemistry*, 2016, In Press.
2. Sursyakova V.V., Rubaylo A.I. *Journal of Separation Science*, 2015, **38**, 690.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-03-32028 мол\_а.

## НОВЫЕ РАЗРАБОТКИ SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ОЭС-, РФА- И МАСС- СПЕКТРОМЕТРИИ

**Хутин А.В., Третьякова Е.Е., Кавер В.А., Калика Ю.В., Школьников А.С., Ожегов А.Б.**

*SPECTRO Technical Service, 620062, Екатеринбург, Гагарина 14-616,  
e-mail: AHutin@spectro-ts.com*

SPECTRO Analytical Instruments (Германия) более 35 лет разрабатывает и производит оборудование для спектрального анализа, позволяющее исследовать элементный состав материалов. SPECTRO регулярно ведёт исследования, дающие возможность совершенствовать существующие технологии и внедрять принципиально новые решения.

1. Технические решения в области Искровой/дуговой-ОЭС-спектрометрии: спектральный диапазон 120-780 нм.; гибридная газонаполненная оптическая система (совмещение технологий детектирования на базе фотоумножителей и ПЗС); интеллектуальная калибровочная логика; технология временного разрешения сигнала SAFT (TRS); анализ единичной искры SSE; метод повышения точности при определении содержания углерода в чугуне.

2. Технические решения в области ЭД-РФА-спектрометрии: трубка с толстым анодом из бинарного сплава Pd/Co вместо стандартной трубки; прямое возбуждение 50 кВ, оптимизированное фильтрами; комбинация прямого возбуждения и поляризации с NAPG; фильтр NAPG для возбуждения линией Co; скоростная система детектирования высокого разрешения.

3. Технические решения в области ИСП-ОЭС-спектрометрии: уникальная система Multi-view – реальные радиальный и аксиальный обзор плазмы в одном приборе; газонаполненная оптическая система по схеме Пашена-Рунге; спектральный диапазон 130-770 нм; генератор с воздушным охлаждением.

4. Технические решения в области ИСП-Масс-спектрометрии: полностью одновременное измерение содержаний изотопов от Li до U (более чем 75 элементов и 210 изотопов); уникальная конфигурация Mattauch-Herzog с двойной секторной фокусировкой; «Нерасходуемый» детектор прямого заряда с 4800 каналами.

Данные технические решения являются уникальными и, в совокупности с проверенными временем технологиями, позволяют существенно улучшить аналитические возможности всех приведенных в докладе спектральных методов исследований.

**НОВЫЕ СЕНСОРЫ НА НИТРОАРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ НА БАЗЕ ПИРИМИДИНА И ЕГО АЗОЛОАНАЛОГОВ**

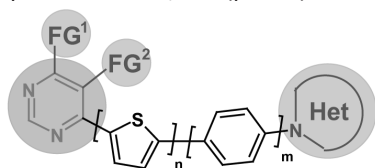
**Чепракова Е.М.,<sup>а</sup> Вербицкий Е.В.,<sup>а,б</sup> Баранова А.А.,<sup>б</sup> Хохлов К.О.,<sup>б</sup> Луговик К.И.,<sup>б</sup>  
Горбунов Е.Б.,<sup>а,б</sup> Русинов Г.Л.,<sup>а,б</sup> Чупахин О.Н.,<sup>а,б</sup> Чарушин В.Н.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>Институт органического синтеза им И. Я. Постовского УрО РАН, 620137,  
Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: Cheprakova@ios.uran.ru

<sup>б</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19

Создание новых хемосенсоров для определения нитросодержащих ароматических соединений как опасных экотоксикантов и взрывчатых веществ остается актуальным направлением аналитической и органической химии в связи с увеличением загрязнения окружающей среды и растущей террористической угрозой.

Доклад будет посвящен синтезу новых пуш-пульных систем на основе пириимидина и его азолоаналогов и возможности их применения в качестве сенсоров на нитроароматические соединения, такие как 2,4-динитротолуол, 2,4,6-тринитротолуол, пикриновая кислота, 2,4,6-триамино-1,3,5-тринитробензол и т.д. Будут представлены результаты флуоресцентного титрования, а также данные по сборке и использованию прототипов новых сенсоров на основе наиболее чувствительных из полученных соединений для прибора «Нитроскан» – мобильного обнаружителя нитросодержащих взрывчатых веществ (рис. 1).



**FG** - донорная функциональная группа;  
**Het** - замещенный трифениламинный  
или карбазольный фрагмент

**Схема 1.** Общая форма соединений для хемосенсоров.



**Рисунок 1.** Прибор «Нитроскан».

Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения Российской академии наук, программы 15-21-3-6, 15-21-3-9 и 13-3-028-СГ, РФФИ, проекты 14-03-01017-А, 14-03-00479-А и 16-33-00184 мол\_а.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ АЛЮМИНИЯ, КАЛИЯ И ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ХЛОРАЛЮМИНАТНЫХ ПЛАВАХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Шибитко А.О., Абрамов А.В., Варкентин Н.Я., Денисов Е.И.,  
Лисиенко Д.Г., Ребрин О.И.

Уральский федеральный университет,  
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: anna\_shibitko@mail.ru

Применение хлоралюминатных расплавов для организации второго контура теплоносителя жидкосолевых ядерно-энергетических установок вызывает большой интерес в ядерной технологии<sup>1</sup>. Однако необходим анализ коррозионной стойкости конструкционных материалов в данных солевых системах<sup>2</sup> и, следовательно, методика химического анализа расплавов. В качестве метода анализа выбран рентгеноспектральный флуоресцентный метод.

Разработана методика пробоподготовки солевых плавлен и образцов сравнения. Для приготовления образцов сравнения смесь хлоридов (квалификация не ниже «ч.д.а.») плавится в кварцевой ячейке до однородного расплава при 350–450 °С<sup>3</sup>. Расплав разливается в кварцевые кольца, зафиксированные на подложке из оксида бериллия. Полученные таблетки шлифуются сухим способом. Хранение проб допустимо в атмосфере сухого воздуха. Пробы для анализа изготавливаются аналогичным образом.

Рентгенофлуоресцентный анализ осуществляется методом внешнего стандарта. Диапазоны определяемых концентраций: для К 14.5–19.0, для Al 12.5–14.5, для Fe 0.005–0.5, для Cr и Ni 0.005–0.2 мас. %. Измерения проведены на энергодисперсионном спектрометре «ARL QUANT'X» («Thermo Fisher Scientific»). Представляет интерес реализация данной методики также методом волнового рентгенофлуоресцентного анализа.

Для измерения аналитического сигнала элементов выбраны наиболее интенсивные  $K\alpha_{1,2}$ -линии. Подобраны оптимальные условия возбуждения аналитических линий. Произведен учет возможных матричных влияний и спектральных наложений. Проведена оценка точности и чувствительности методики анализа.

### Литература

1. Grenon M., Geist J.J. *Rev. Energ. (Fr.)*, 1974, **25** (263), 477.
2. Abramov A.V. et al. *ECS Transactions*, 2014, **64** (4), 217.
3. Морозов И.С., Цегледы Л. *Журнал неорганической химии*, 1961, **6**, 2766.

## **МАГНИТНАЯ ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ НА НАНОЧАСТИЦАХ МАГНЕТИТА В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ**

**Штыков С.Н., Егунова О.Р., Решетникова И.С., Алексенко С.С.**

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет  
им. Н.Г. Чернышевского, 410012, Саратов, Астраханская, 83,  
e-mail: shtykovsn@mail.ru*

Перспективность применения магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ) на наночастицах магнетита (МНЧ) в химическом анализе связана с тем, что после разделения и концентрирования неорганических или органических веществ на таком сорбенте, представляющем собой магнитную жидкость, он может быть легко отделен от жидкой матрицы с помощью постоянного магнита. МТФЭ позволяет в несколько раз сократить время пробоподготовки по сравнению с жидкостной экстракцией, хроматографией, центрифугированием или фильтрованием. Важно, что МНЧ не сохраняют остаточного магнетизма после удаления магнитного поля и могут быть снова редиспергированы. Наиболее известным и часто применяемым в методах разделения и концентрирования является магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), реже используют маггемит ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), еще реже другие оксиды, например марганца, кобальта, никеля или ферриты, например  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ .

Исходные МНЧ сильно агрегируют и обладают слабой адсорбционной способностью. В связи с этим их поверхность модифицируют, покрывая низкомолекулярными высокозарядными ионами (например, цитрат-ионами), анионными или катионными ПАВ, полиэтиленгликолями, катионными или анионными полиэлектролитами, полимерными биомолекулами, а также неорганическими оксидами, металлами, углеродом и т.д., достоинства и недостатки которых будут проанализированы в докладе.

Другая часть обзорного доклада будет посвящена анализу применения МНЧ в методах атомной и молекулярной спектromетрии, масс-спектromетрии, электрохимических, иммунных методах анализа, жидкостной хроматографии, капиллярном электрофорезе, химических наносенсорах для разделения, концентрирования и определения неорганических, органических и биологических соединений. Будет также проведен анализ применения МТФЭ в анализе пищевых, фармацевтических, биологических объектов и объектов окружающей среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-99704а.

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СХЕМ АНАЛИЗА МАТЕРИАЛОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕТОДОМ АТОМНОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Якубенко Е.В., Черникова И.И., Ермолаева Т.Н.

*Липецкий государственный технический университет,  
39860, Липецк, Московская, 30, e-mail: etn@stu.lipetsk.ru*

Предложены новые схемы анализа конструкционных сталей, ферросплавов, кремнеземистых и магнезиальных огнеупорных материалов, доломитов, железорудного сырья и доменной пыли методом АЭС ИСП, включающие микроволновую пробоподготовку, позволяющую существенно повысить прецизионность, чувствительность и рентабельность анализа, сократить продолжительность и трудоемкость переведения целевых элементов в раствор. Пробоподготовку материалов осуществляли в микроволновых системах "Milestone High Performance Microwave Labstation ETHOS PLUS" (Италия) и "SpeedWave four" ("Berghoff", Германия). Спектральный анализ выполняли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой "iCAP 6500 Duo", оснащенном приставкой для искрового пробоотбора "SSEA" ("Thermo Scientific", Англия).

Оптимизированы условия деструкции проб материалов металлургического производства в условиях микроволнового нагрева в автоклаве. Обоснованы составы растворов кислот, температурно-временные параметры, обеспечивающие растворение пробы за минимальное время и исключающие потери компонентов за счет газообразования. Рекомендовано проводить растворение конструкционных сталей при четырехступенчатом нагреве до 210°C, магнезитов и доломитов при трехступенчатом нагреве до 230°C, кремнеземистых огнеупоров до 250°C.

Описаны условия определения Si, P, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Mo, W в конструкционных легированных сталях методом АЭС и ИСП после микроволновой пробоподготовки и искрового пробоотбора. Установлены условия искрового пробоотбора, обеспечивающие высокую прецизионность определения нормируемых элементов в твердых пробах, в том числе включающим градуировку прибора по растворам стандартных образцов. Показана целесообразность использования Cd и Y в качестве внутреннего стандарта при определении макро и микрокомпонентов ( $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $Fe_2O_3$ ) в магнезитах, доломитах и кремнеземах.

Разработанные методики апробированы в лаборатории металлургического предприятия при анализе стандартных и производственных образцов. Методики характеризуются высокой прецизионностью, рентабельностью и правильностью и внесены в реестр аттестованных методик измерений.

## **ИДЕНТИФИКАЦИЯ $\beta$ – БЛОКАТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЙ МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ ТИПА «ЭЛЕКТРОННЫЙ ЯЗЫК»**

**Яркаева Ю.А., Зильберг Р.А., Хаблетдинова А.И., Сидельников А.В., Майстренко В.Н.**

*Башкирский государственный университет, 450074, Уфа, 3. Валиди, 32,  
e-mail: julijajarkaeva05@gmail.com*

В последние годы стало интересным создание и практическое применение химически модифицированных электродов, которые часто используются в мультисенсорных системах типа «электронный язык». Предложена новая трехэлектродная мультисенсорная система для вольтамперометрического анализа антиаритмических препаратов (атенолол, пропранолол, соталол, метопролол, амиодарон, бисопролол) с использованием в качестве модификаторов трех полиарилефталидов (ТО, ТОО, ТООО). Применение трех различных модификаторов обеспечивает условие перекрестной чувствительности электродов, необходимое для функционирования вольтамперометрических систем типа “электронный язык”<sup>1</sup>.

Обработку полученных вольтамперограмм антиаритмических препаратов проводили с помощью хемометрических методов: метод главных компонент (МГК) и метода SIMCA. В большинстве случаев на графиках счетов МГК-моделирования по ГК1-ГК2 вольтамперограммы лекарственных препаратов отнеслись к разным кластерам, зависящим от природы, концентрации вспомогательных веществ. Предложенная система позволяет идентифицировать лекарственные препараты, содержащие как разные активные вещества, так одинаковые активные вещества, но разные вспомогательные компоненты.

Таким образом, с использованием вольтамперометрического «электронного языка» можно проводить экспрессную идентификацию лекарственных средств с высокой точностью.

### ***Литература***

1. Сидельников А.В., Зильберг Р.А., Яркаева Ю.А., Майстренко В.Н., Крайкин В.А. Журнал аналитической химии, 2015, Москва, **10**, 1095–1101.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты 15-03-01388-а и 14-03-97067-р\_поволжье\_а.



# **СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

## PREPARATION AND STUDY OF CHARACTERISTICS OF CHLORIDE SELECTIVE ELECTRODE WITH A MONOCRYSTALLINE MEMBRANE

AI-GBURI A.S.

*Institute of Fine Chemical Technology, Moscow Technological University, Moscow,  
119571, Russia, e-mail: mmm\_sss\_yyy\_aaa@yahoo.com*

The priority direction of recent research is to explore new sensor. The reference and sensing electrodes are built into one electrode, which decreases the amount of required solutions and reduces waste. The built-in Sure-Flow reference junction prevents electrodes clogging and provides fast and stable readings. The fact that combining the chloride selective electrodes, which can be bought not always satisfy the growing demand. Because of the high solubility of silver chloride, the best case of sensitivity up to  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/L. In this paper an attempt is made to improve the characteristics of the ion selective electrode, through the transition to polycrystalline membranes to the membrane of the single crystal of silver chloride. The idea lies in the fact that the solubility of single crystals is smaller and can be predicted to improve the sensitivity. An experimental single crystal of silver chloride was granted physical faculties of MSU in the class of nonlinear. The membranes were cut from a single crystal on a lathe. And membranes fixed to the end of the polystyrene tube with caned glue and the interior of the electrode was filled in one case of potassium chloride, in another silver nitrate. Within the reference electrode using the silver wire coated into silver chloride. Here the resulting electrode characteristics are shown on the table of the graph for comparison between the chart shows the characteristics of the electrode are a silver wire coated into silver chloride. It can be seen from the figure's characteristics limit the sensitivity of the pilot electrode to 0.5 units for chlorine better than silver chloride than polycrystalline cases. The further studied the selectivity of the electrode are that the ratio of potassium, chlorine / bromine by potassium ions potential. We will write now, but preliminary results show that the selectivity of the electrode remains the same.

### References

1. Krzysztof MAKSYMIAK, Agata MICHALSKA – Faculty of Chemistry, University of Warsaw, Warsaw, Poland: CHEMIK 2015, 69, 7, 373–382
2. S. Szabo and I. Bakos Hindawi Publishing Corporation International Journal of Corrosion Volume 2010.

## NON-STEROIDAL ANTI-INFLAMMATORY DRUGS IN THE WASTEWATER OF WASTEWATER TREATMENT PLANTS IN SOUTH TYROL

**Santer J., Santer A.L.**

*Agricultural and Forestry Research Centre Laimburg, I-39020 Auer BZ Italy,  
e-mail: Johann.Santer@provinz.bz.it*

In environmental analysis after emphasizing molecules like the organochloropesticides (DDT etc.) and polychlorobiphenyles (PCB's) probably because the triple quad technology became more and more available and affordable also pharmaceuticals got some prominence, since they became easily analyzable and also because of their certain impact on the environment. Various groups of this contaminants were analyzed, e.g. antibiotics, opioids etc. Special attention may be given to the non steroidal antiinflammatory drugs (NSAID), for at least two reasons: firstly, they are used on a large scale, ibuprofene and diclofenac are within the ten most used drugs<sup>1</sup>. Diclofenac, due to its use as a veterinary drug, is known for its role in the ecological disbalance in the Indian subcontinent as it is responsible for a 99,9% decline of the vulture population<sup>2</sup>. In human health treatments NSAID are used very frequently due to their antipyretic, antiphlogistic and, most of all, analgetic effects. NSAID are part of the bottom rung of the pain-ladder recommended by the World Health Organisation (WHO)<sup>3</sup>.

On the other hand, their physico-chemical properties (high water solubility, acidic pKa, low sorption properties and often poor degradability) allows them to pass through all man-made treatments and natural filtration steps.

The wastewaters of two wastewater treatment plants in South Tyrol were analyzed for non steroidal anti-inflammatory drugs. The determination method chosen was GC/MS after derivatization<sup>4</sup>.

### **References**

1. Retrieved October 20, 2015 from <http://www.stuttgarter-nachrichten.de/inhalt.arzneimittel-rang-liste-liebblings-pillen-der-bundesbuerger.91bcb40e-4456-4aee-aac6-a658aa51c111.html>
2. Oaks J.L., et al. (2004). Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature* 427 (6975) pp. 630-633
3. World Health Organization (ed.) (1996). *Cancer pain relief with a guide to opioid availability*. 2nd ed. Genève
4. Heath E., et al. (2010). Second interlaboratory exercise on non-steroidal anti-inflammatory drug analysis in environmental aqueous samples. *Talanta* 81 (4-5), pp. 1189–1196.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА В МОЧЕ МЕТОДОМ ПАРОФАЗНОГО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Алексеев А.Н., Журба О.М.

*Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований,  
665827, Ангарск, 12а м/р-н, 3, e-mail: labchem99@gmail.com*

Формальдегид относится к наиболее распространённым химическим канцерогенам, ведущим загрязнителям атмосферного воздуха и воздуха замкнутых помещений. Задача определения формальдегида в моче как компонента мониторинга индивидуального воздействия более актуальна и целесообразна, чем его определение в атмосферном воздухе и воздухе жилых помещений.

Существующая на сегодняшний день в РФ методика ОФ ВЭЖХ-УФ определения формальдегида и других альдегидов основана на дериватизации 2,4-динитрофенил-гидразином в кислой среде, экстракцией гексаном с последующим упариванием экстракта до сухого остатка и растворении сухого остатка в ацетонитриле<sup>1</sup>. Предел обнаружения – 1 мкг/дм<sup>3</sup> при объёме пробы 50 см<sup>3</sup>. Среди других дериватизирующих реагентов для карбонильных соединений особое внимание заслуживает о-(2,3,4,5,6-пентафторбензил) гидроксилламин гидрохлорид (ПФБГА)<sup>2</sup>.

Разработанная нами методика определения формальдегида в моче заключается в одновременной дериватизации и извлечении аналита в паровоздушную фазу путём нагрева пробы мочи (1 см<sup>3</sup>) с ПФБГА в запечатанном флаконе. Газохроматографический анализ паровоздушной фазы осуществляется в режиме градиента температуры на капиллярной колонке HP-5 с пламенно-ионизационным детектированием. Предел обнаружения составляет 3.5 мкг/дм<sup>3</sup>. Показатель точности методики не превышает 21%.

Апробация методики на образцах мочи населения Иркутской области показала что, региональные фоновые уровни концентраций формальдегида находятся в интервале 44 – 83 мкг/дм<sup>3</sup>. Таким образом, разработанная методика определения формальдегида в моче методом паровоздушного газохроматографического анализа в сравнении с методом ОФ ВЭЖХ-УФ отличается более простой пробоподготовкой, малым объёмом анализируемой пробы, меньшей продолжительностью анализа.

### **Литература**

1. Зайцева И.В., Уланова Т.С., Карнажицкая Т.Д. *Гигиена и санитария*, 2002, **2** 77 – 79
2. Cancilla D.A., Que Hee S. *Journal of Chromatography*, 1992, **627**, 1–16.

## ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ВОДНЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ДИАНТИПИРИЛАЛКАНЫ

**Аликина Е.Н., Дегтев М.И., Чегодаева С.В.**

*Пермский государственный национальный исследовательский университет»,  
614990, Пермь, Букирева, 15, e-mail: alikina-en@yandex.ru*

Актуальность работы связана с поиском новых, простых и доступных экстракционных систем для извлечения и концентрирования неорганических и органических веществ. Классический жидкостный вариант экстракции «*водный раствор – органический растворитель*» имеет один существенный недостаток, а именно, необходимость применения летучих и токсичных органических растворителей. В сообщении приведен обобщающий материал, полученный на кафедре аналитической химии ПГНИУ, по расслаиванию водных систем, содержащих диантипирилметан (ДАМ), его алкильные гомологи – диантипириалканы (ДАА), органические кислоты (ОК): бензойную (БК), *о*-бромбензойную, *о*-сульфобензойную, салициловую, ацетилсалициловую, *п*-фенолсульфокислоту, неорганические кислоты (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), неорганические высаливатели и воду.

Для применения таких систем в целях экстракции ионов металлов и органических веществ необходимо знать ряд определяющих факторов: соотношение и концентрации ОК и ДАА в расслаивающейся системе; границы расслаивания в широком интервале концентраций неорганических кислот, совместную экстракцию органических и неорганических кислот, концентрацию комплексообразующих веществ и активных добавок.

Для ряда четверных систем, например, ДАМ – БК – HCl (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) – вода, гексилДАМ – БК (СК) – HCl – вода, бутилДАМ – БК – HCl – вода и др. построены концентрационные области расслаивания при различных температурах и концентрациях HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Показано, что в определенных условиях гомологи ДАМ – бутилДАМ и гексилДАМ образуют область расслаивания с различными ОК при температуре 353 К. Из всех рассмотренных органических кислот и оснований наиболее эффективными следует считать *о*-бромбензойную и салициловую кислоты, из реагентов – бутилДАМ и гексилДАМ, которые обеспечивают количественное извлечение макро- и микроколичеств ионов металлов (Fe (III), Cu (I), Zn, Cd, Hg (II), Ga, Tl (III), Sc, Sn (II, IV), Au (III), Pt (IV), Pd (II), Re (VII), Mo (VI), Pb (II), Bi (III), Th (IV) и др.). Установлен состав комплексных соединений и механизм экстракции, рассчитаны количественные характеристики. Разработаны методы выделения и концентрирования до 10 и более микропримесей элементов в различных объектах.

**ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ  
АМИДОПИРИН – БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА – ВОДА****Аликина Е.Н., Касимов А.В., Русинова А.Ю.**

*Пермский государственный национальный исследовательский университет,  
614990, Пермь, Букирева, 15, e-mail: alikina-en@yandex.ru*

Амидопирин (АмП) является органическим основанием, которое можно использовать как компонент водных расслаивающихся систем для экстракции ионов металлов. Он является аналогом антипирина, поэтому он должен давать расслаивание с бензойной (БК) или салициловой (СК) кислотами. Кроме того, реагент способен образовывать комплексы с *d*-элементами. В зависимости от кислотности среды последние с амидопирином образуют комплексы двух типов<sup>1</sup>. В нейтральных растворах образуются координационные соединения состава  $[\text{MeAn}_2(\text{АмП})_2]$ ; в кислых растворах ( $\text{pH} \approx 2$ ) – образуются внешнесферные комплексы состава  $(\text{АмП} \cdot \text{H})_2[\text{Me}(\text{An})_4]$ . Таким образом, применение АмП для экстракции ионов металлов может быть не только эффективным, но и селективным вариантом для разделения ионов металлов.

Исследованы концентрационные границы расслаивания системы *АмП – БК – вода*. Обнаружена область расслаивания с подвижными жидкими фазами, которая протягивается длинной и широкой полосой вдоль сечения, выходящего из вершины треугольника, отвечающей воде, на сторону треугольника с соотношением АмП:БК  $\approx 70:30$ . В области расслаивания построены ноды, которые расходятся веером в сторону треугольника АмП – БК, что свидетельствует о взаимодействии между этими компонентами. В результате этого протолитического взаимодействия образуется новое химическое соединение, которое выделяется в новую фазу вследствие ограниченной растворимости в водном растворе.

В расслаивающейся системе *АмП – БК – вода* исследована экстракция ряда ионов металлов. Установлено, что в кислой среде ( $\text{pH} 2 - 3$ ) количественно извлекаются ионы Cu (II), Fe (III), Pb (II), ионы Zn (II) и Cd (II) извлекаются более, чем на 80 %; не экстрагируются ионы ЩМ, ЩЗЭ, Co и Ni. Ионы Al, Ga, In выпадают в осадок в виде гидроксидов. Установлен состав извлекаемых комплексов и предложена схема концентрирования микроколичеств группы ионов металлов для их последующего атомно-эмиссионного определения.

***Литература***

1. Преображенский Н.А., Генкин Э.И. Химия органических лекарственных средств. – М.-Л., Госхимиздат. 1953. – 592с.

## ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ/ ВРЕМЯПРОЛЕТНОЙ МАСС- СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

**Амелин В.Г.,<sup>а,б</sup> Андоралов А.М.,<sup>б,в</sup> Коротков А.И.,<sup>б,в</sup> Большаков Д.С.,<sup>а</sup> Никешина Т.Б.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>ФГБУ «Федеральный центр охраны здоровья животных»,  
600901, Владимир, Институтский Городок, 33, e-mail: amelinvg@mail.ru  
<sup>б</sup>Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых,  
600000, Владимир, Горького, 87

<sup>в</sup>ФГБУ «Брянская межобластная ветеринарная лаборатория»,  
241520, Супонево, Шоссейная, 7

Предложен очень простой способ пробоподготовки, быстрого скрининга и определения пищевых (с индексом «Е»), непищевых (фальсификаторов окраски продукта) красителей и красителей-антибиотиков в пищевых продуктах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии/ квадруполь времяпролетной масс-спектрометрии высокого разрешения. Пробоподготовка включает твердо-жидкостную экстракцию ацетонитрилом, содержащим 0,1 % муравьиной кислоты, разбавление экстракта в 2 раза деионизированной водой, фильтрование и хроматографирование. Пределы обнаружения составили от 0,05 до 0,1 мкг/кг. Предложена схема скрининга и определения красителей в пищевых продуктах. Она включает идентификацию красителей по точной массе иона ( $m/z$ ), времени удерживания, совпадению изотопного распределения « $mSigma$ » и, в случае обнаружения красителей, определение их методом стандартных добавок. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 15 %. Продолжительность анализа 1-2 ч.

## **ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ 488 ТОКСИКАНТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ**

**Амелин В.Г.<sup>а,б</sup> Большаков Д.С.,<sup>а</sup> Федина Н.М.,<sup>а</sup> Андоралов А.М.,<sup>б</sup>  
Коротков А.И.,<sup>б</sup> Никешина Т.Б.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>ФГБУ «Федеральный центр охраны здоровья животных»,  
600901, Владимир, Институтский Городок, 33, e-mail: amelinvg@mail.ru  
<sup>б</sup>Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,  
600000, Владимир, Горького, 87

Предложена методология идентификации и определения из одной пробы 488 ком-таминантов различных классов (пестицидов (171), пищевых и непищевых красителей (40), микотоксинов (24), антибиотиков сульфаниламидного (21), хинолонового (18), пенициллинового (15), тетрациклинового (12), аминогликозидного (10) рядов, макро-лидов (12), антгельминтиков (30), нестероидных противовоспалительных средств (26), кокцидиостатиков (15)) в пищевых продуктах, продовольственном сырье и кормах методом квадруполь-времяпролетной масс-спектрометрии высокого разрешения в сочетании с высокоэффективной жидкостной хроматографией и простой пробопод-готовкой.

Предложены простые варианты пробоподготовки молока, мяса, жира, яиц, печени, почек, кормов и зерна. Пробоподготовка включает экстракцию токсикантов ацетони-трилом и удаление жиров экстракцией гексаном. В условиях электрораспылительной ионизации большинство аналитов образуют протонированные и депротонированные формы, и редко встречаются аддукты с аммонием, натрием и калием. Идентификация аналитов проведена с использованием программы «TargetAnalysis-1.3». Идентифика-ционными параметрами служили время удерживания, точность измеренных масс ио-нов и соответствие изотопному распределению (mSigma). Показаны низкие пределы обнаружения аналитов (0,0005-50 нг/мл). Установлено, что с учетом столь низких пре-делов определения возможно разбавление экстракта водой до устранения матрич-ного эффекта. Нижняя граница определяемых содержаний с учетом пробоподготовки и разбавления составила 1(500) мкг/кг. Степень извлечения аналитов из анализируе-мых проб колеблется от 78 до 110 % в зависимости от матрицы и природы аналита. Предложена схема идентификации и определения токсикантов методом стандартной добавки. Показаны преимущества метода стандартной добавки перед методом граду-ировочного графика при определении токсикантов в пробах.



## ИНДИКАТОРНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ ЛЕГКОГИДРОЛИЗУЮЩИХСЯ ЭЛЕМЕНТОВ

**Астафурова М.В., Астафуров В.И.**

*Научно-технический центр радиационно-химической безопасности и гигиены  
ФМБА России, 123182, Москва, Щукинская, 40, e-mail: astafurova.maria@mail.ru*

При проведении реакции Гияра в растворе нитрата циркония образующийся  $Mn(IV)$  при определенных условиях не выпадает в осадок, удерживаясь в составе жидкой фазы<sup>1</sup>. Седиментационная устойчивость растворов  $Mn(IV)$ , стабилизированных цирконием, возрастает с увеличением отношения  $Zr(IV) : Mn(IV)$  и понижением кислотности.

Обнаруженный эффект положен в основу индикаторного метода исследования полимерной структуры легкогидролизующихся элементов в растворах. Преимущества метода: экспрессность, возможность исследования растворов во всем диапазоне концентраций исследуемого элемента, отсутствие влияния на динамику процессов полимеризации и деполимеризации комплексов элемента и равновесие его форм в растворе. Метод применим для исследования химического состояния  $Zr(IV)$ ,  $Hf(IV)$ ,  $Th(IV)$  и других легкогидролизующихся элементов, образующих в растворах трехмерные полимерные структуры.

Разработанный индикаторный метод контроля применен для исследования динамики разрушения полимерной структуры циркония, сформированной в растворе с кислотностью  $\sim 0,2$  моль/л, при изменении состава раствора. При увеличении кислотности раствора до 2, 4, 6, 8, 10 моль/л образование твердой фазы диоксида марганца наблюдается, соответственно, через  $\sim 180$ ; 29; 19; 7,5;  $\sim 3,8$  мин.

Определены интервалы кислотности, в которых происходит перестройка полимерной структуры циркония в растворе. Показано, что в интервале кислотности 0,01-0,03 моль/л в растворе существует устойчивая трехмерная полимерная структура циркония определенного строения. При увеличении кислотности свыше 0,03 моль/л начинается перестройка этой структуры. Новая полимерная структура сохраняет устойчивость в интервале кислотности 0,08-0,4 моль/л. Полученные данные могут быть использованы при разработке химико-технологических процессов и в аналитической химии.

### ***Литература***

1. Астафуров В.И., Вашман А.А., Коляда Н.С. *Авт. свид. 1117285 СССР*, 1984.
2. Астафуров В.И. *ФЭН-НАУКА*, **2012**, № 12, 5.

## ПРИМЕНЕНИЕ ТРИБОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДЛЯ АНАЛИЗА СМЕСЕЙ ИНЕРТНЫХ И УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

Багаутдинова А.Р., Тухбатуллин А.А., Абдрахманов А.М., Шарипов Г.Л.

*Институт нефтехимии и катализа РАН,  
450075, Уфа, проспект Октября, 141, e-mail: adis0501@mail.ru*

Недавно нами было показано, что во время механического разрушения кристаллов соединений лантанидов в атмосфере инертных газов в спектре триболюминесценции (ТЛ), помимо свечения традиционных для ТЛ линий  $N_2^*$ , регистрируются атомарные линии этих газов<sup>1</sup>, также в атмосфере метана и ацетилена, зарегистрированы<sup>2</sup> линии радикалов  $CH^*$  и  $C_2^*$ , генерируемых в результате механохимического разложения этих газов. В продолжение этих исследований в данной работе проведено изучение ТЛ сульфатов лантанидов в атмосфере смесей одноатомных (He, Ne, Ar) и многоатомных ( $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ) газов с целью установления возможности использования ТЛ для анализа смесей газов. При определении состава и содержания газов в смеси использовали разработанную нами<sup>1,2</sup> лабораторную установку для регистрации ТЛ в атмосфере различных газов. Анализ состава смесей проводили на основании сравнения спектров ТЛ и интенсивностей отдельных линий в них с известными спектрами индивидуальных газов в электрическом разряде. При ТЛ в атмосфере смесей инертных газов качественный состав смеси определяли по наличию соответствующих линий атомов этих газов, для углеводородных газов - по линиям радикалов  $CH^*$  и  $C_2^*$ . Определение количественного содержания проводили путем измерения интенсивностей излучения линий соответствующих газов и сравнения их с интенсивностями этих линий в эталонных калибровочных смесях.

Полученные результаты подтвердили возможность применения триболюминесцентного метода для анализа составов смесей одноатомных (инертных) и многоатомных (углеводородных) газов, с определением пределов регистрации содержания различных газов в этих смесях. Например, из анализа спектров ТЛ смесей ацетилена с аргоном установлено, что предел регистрации ацетилена в аргоне составляет 0,015 объемных %.

### **Литература**

1. Тухбатуллин А.А., и др. *Опт. и спектр.*, 2014, **116**, 747.
2. Tukhbatullin A.A., Sharipov G.L., Bagautdinova A.R. *J. Lumin.*, 2016, **173**, 127.

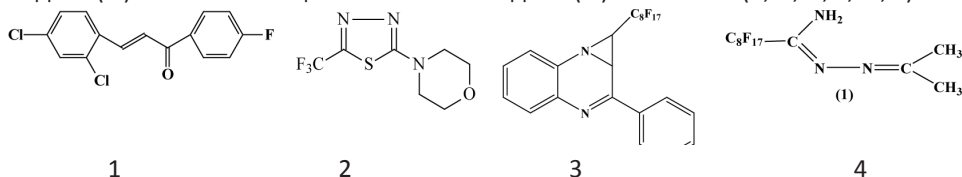
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-02-31019.

## СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА

**Баженова Л.Н.,** Болтачева Н.С., Первова М.Г., Летова Е.Б., Ячевский Д.С.,  
Сомова Л.М., Щур И.В., Хоменко Э.Н., Ратникова Е.В., Филякова В.И., Чарушин В.Н.

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, 620990,  
Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: lnb@ios.uran.ru*

Соединения **1-4** предложены в качестве материала стандартных образцов (СО) состава органических соединений. Их аттестуемыми характеристиками являются массовая доля (%) основного вещества и массовые доли (%) элементов (C, H, N, F, Cl, S)<sup>1-3</sup>.



Соединения **2, 4** аттестованы сертификатом<sup>2</sup> и патентом<sup>3</sup>. Показано, что при использовании соединений **1-4** вклад СО в абсолютную погрешность результата элементного анализа составляет не более 0.1 % ( $p = 0.95$ ,  $n = 2$ ). СО **1-4** рекомендованы для анализа и метрологической аттестации содержания элементов в различных веществах и материалах. Кроме того, СО **1-4** могут быть использованы для градуировки, поверки и контроля метрологических характеристик средств измерений при проведении их испытаний, в том числе с целью утверждения типа. СО **1-4** могут применяться в любых организациях и предприятиях осуществляющих анализ органических соединений.

### Литература

1. Баженова Л.Н., Кириченко В.Е., Летова Е.В. и др. XIII конференция «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение», 2007, Н.-Новгород, 128.
2. Сертификат № 3459 об утверждении типа МСО 1368-2007. Межгосударственный реестр стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов государств участников «Соглашения о согласованной политике в области стандартизации, метрологии и сертификации». Минск, 2007.
3. Баженова Л.Н., Филякова В.И., Болтачева Н.С., Первова М.Г., Хоменко Э.Н., Ратникова Е.В., Ячевский Д.С., Чарушин В.Н. Патент 2560180 РФ, 2015.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума УрО РАН, проект 13-3-033, и программы 211 Правительства Российской Федерации, Соглашение 02.А03.21.0006.

## **ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ПРИРОДНЫХ ВОД ГОРНЫХ ОЗЕР**

**Баторова Г.Н., Батуева И.С.**

*Бурятский государственный университет,  
670000, Улан-Удэ, Смолина 24а, e-mail: batorova@inbox.ru*

Водные системы, являющиеся коллекторами многих видов загрязнения, отражают изменения геохимических циклов элементов, происходящие на водосборе и самом водоеме под влиянием человеческой деятельности. Кислотные осадки изменяют геохимические циклы элементов, как на водосборе, так и в водоеме. Многочисленные исследования доказывают, что в закисляемых водоемах увеличивается содержание металлов в воде.<sup>1</sup>

В данной работе проведен анализ химического состава горных озер Восточной Сибири. Было определено содержание более пятидесяти химических элементов содержащихся в пробах исследуемых природных вод, с помощью высокочувствительного метода – масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой — это высокочувствительный метод, позволяющий определять ряд металлов и некоторых неметаллов при содержании их в исследуемом образце до  $10^{-10}\%$ . В качестве источника ионов используют индуктивно-связанную плазму, а для их разделения и детектирования – масс-спектрометр.

Выявлены нехарактерные значения содержания нитратов и сульфатов в водах горных озер ледникового происхождения, что позволяет предположить трансграничный перенос кислотообразующих веществ из соседних регионов, которые с атмосферными осадками могут попадать в почву и воду.<sup>2</sup>

Результаты, проведенного исследования позволяют рассматривать горные озера Республики Бурятия в качестве индикаторов загрязнения атмосферного воздуха.

### ***Литература***

1. Формирование химического состава вод озер в условиях изменения окружающей среды / Т.И. Моисеенко, Н.А. Гашкина; Ин-т водных проблем РАН. – М: Наука, 2010. – 268 с.
2. Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Каган Л.Я. Горные озера как индикаторы загрязнения воздуха // Водные ресурсы, 1997, том 23, № 5, с.669 — 682.

## **ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОТИВОТУБЕРКУЛЁЗНЫХ ПРЕПАРАТОВ В ПЛАЗМЕ КРОВИ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ТЕРАПИИ ТУБЕРКУЛЁЗА**

**Бессонова Е.А., Карцова Л.А., Соловьева С.А.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, 198504,  
Санкт-Петербург, Университетская наб., 7-9, e-mail: [bessonova.elena.a@gmail.com](mailto:bessonova.elena.a@gmail.com)*

В настоящее время наблюдается вспышка туберкулеза с лекарственной устойчивостью, которая с трудом поддается лечению. Всемирной организацией здравоохранения рекомендуются стандартизированные схемы лечения туберкулеза. Они включают прием фиксированных доз одновременно нескольких противотуберкулезных препаратов (ПТП). В комплексной терапии туберкулеза используют этамбутол, изониазид, пиразинамид и рифампицин, обладающие хорошей эффективностью, но при этом оказывающие заметное токсическое воздействие на организм. Для оптимизации лечения туберкулеза необходимо контролировать концентрацию в крови как основных ПТП, так и возможных метаболитов. Это позволит достигнуть максимальной терапевтической эффективности и минимизировать побочные эффекты.

Нами предлагается селективная и высокочувствительная методика одновременного определения ПТП (*пиразинамид, изониазид, этамбутол и рифампицин*) в плазме крови человека методом обращенно-фазовой ВЭЖХ с tandemным масс-спектрометрическим детектированием с электроспрей ионизацией. Детектирование осуществляли в режиме положительной ионизации путём мониторинга множественных реакций (MRM). Оптимизированы условия фрагментации для каждого лекарственного вещества. Подобран регламент пробоподготовки плазмы крови к ВЭЖХ анализу – осаждение белков плазмы крови ацетонитрилом. Проведена оценка матричного эффекта с использованием метода пост-экстракционной добавки. Показано, что разбавление образца плазмы крови в 10 раз достаточно для удаления влияния матрицы пробы. Изучена стабильность ПТП при различных условиях хранения. Показано, что добавление в состав пробы 1 мг/мл консерванта (аскорбиновой кислоты) значительно увеличивает стабильность рифампицина. Разработанный метод был успешно применен для фармакокинетических исследований для оптимизации лечения туберкулеза методом комплексной лекарственной терапией.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-00735-а и 16-03-00791-а. Выражаем благодарность Ресурсному центру МАСВ Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.

## **СОРБЦИОННЫЕ ПАТРОНЫ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ ПРИРОДНЫХ ВОД**

**Бондарева Л.П.,<sup>а</sup> Найдыш А.Ю.,<sup>а</sup> Гапеев А.А.<sup>б</sup>**

*<sup>а</sup>Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
394036, Воронеж, проспект Революции, 19, e-mail: larbon@mail.ru*

*<sup>б</sup>Воронежский институт Государственной противопожарной службы МЧС России,  
394052, Воронеж, Краснознаменная, 231*

Определение микроэлементов в природных водах затруднено не только их малым содержанием, но и в первую очередь различием их ионных форм. Кроме того, большинство катионов тяжелых металлов, мигрируя в воду, находятся в ней в коллоидном, а не в растворенном состоянии. Концентрация катионов металлов может определяться концентрацией органических лигандов, с которыми ионы-комплексобразователи образуют устойчивые соединения.

В работе проведено разделение и концентрирование катионов переходных металлов с применением комплексообразующего ионообменника, а также хлорид-, нитрат- и сульфат-ионов с применением анионообменной смолы. Выбранные сорбенты обладают высокими значениями полной обменной емкости и хорошими гидродинамическими характеристиками.

Сорбцию катионов проводили на сорбционном патроне, заполненном макропористой смолой на основе полистирола сшитого дивинилбензолом с иминодиацетатными функциональными группами Purolite S930 в натриевой форме. Скорость пропускания воды через слой ионообменника составляла 2 см<sup>3</sup>/мин, десорбцию проводили раствором соляной кислоты с концентрацией 0,5 моль/дм<sup>3</sup>. Контроль концентрации катионов в элюате осуществляли на вольтамперометрическом анализаторе и кондуктометрически. В процессе десорбции в выходящем растворе первыми появляются катионы железа (III), через определенное время катионы меди (II), затем совместно ионы меди (II) и никеля (II), а затем только ионы никеля (II). Корреляционная зависимость электрической проводимости элюата от концентрации содержащихся в нем катионов при различном времени удерживания позволила контролировать минеральный состав воды «в полевых условиях».

Аналогичный подход реализован при концентрировании и разделении анионов природных вод. Сорбцию анионов проводили на сорбционном патроне, заполненном высокоосновным гелевым анионообменником Purolite A430 в OH форме. Концентрацию хлорид-, нитрат- и сульфат-ионов в фильтрате и элюате определяли методом капиллярного электрофореза и потенциометрическим методом с помощью ион-селективных электродов. В процессе десорбции в выходящем растворе первыми появляются сульфат-ионы, через определенное время нитрат-ионы, затем хлорид-ионы.

По выходным кривым сорбции рассчитаны динамические обменные емкости (ДОЕ) ионообменных смол по изученным ионам. Установлено, что ДОЕ Purolite S930 по катионам меди (II) и никеля (II) сравнимы и составляют 2,3 ммоль/г, и несколько ниже по ионам железа (III), ДОЕ Purolite A430 по хлорид-, нитрат- и сульфат-ионов также имеют близкие значения 1,5 ммоль/г. Близость величин сорбционных емкостей указывает, что при концентрировании неорганических компонентов на обеих смолах не будет происходить заполнение ионообменников преимущественно одним видом ионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания, 4.2186.2014/К.

## ПОВЕРХНОСТНЫЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ИМПРИНТИНГ ОРГАНИЧЕСКИХ ТЕМПЛАТОВ В БИОПОЛИМЕР, ИММОБИЛИЗОВАННЫЙ НА КРЕМНЕЗЕМАХ

**Булатова Е.В., Таныкова Н.Г., Петрова Ю.Ю.**

*Сургутский государственный университет,  
628400, Сургут, Ленина, 1, e-mail: bulatova\_e\_v@mail.ru*

Методы получения органических полимеров для молекулярного распознавания разработаны достаточно хорошо. Однако набухаемость, лабильность и недостаточная проницаемость таких полимеров ограничивают их применение. Эти ограничения могут быть в значительной мере преодолены, если закрепить тонкий слой полимера, в том числе биополимера, на поверхности частиц неорганического носителя. Следует отметить, что химическое модифицирование (ковалентная иммобилизация и сшивка) способствует также и значительному улучшению свойств биополимеров: снижает склонность к набуханию белков, повышает их термостабильность и устойчивость к действию растворителей.

В рамках данной работы был осуществлен молекулярный импринтинг в биополимер, ковалентно привитый к поверхности мезопористого кремнезема, с целью получения высокоселективного сорбента для извлечения и концентрирования органических темплатов из водных сред. Новизна работы заключается в методе молекулярного импринтинга, который не предполагает принцип предорганизации: вместо получения комплексов мономер-темплат с последующей полимеризацией используется внедрение молекул темплата в иммобилизованный путем карбодиимидной сшивки бычий сывороточный альбумин на поверхности химически модифицированного кремнезема ( $\text{SiO}_2$ -COOH) с последующей сшивкой белка глутаровым альдегидом для получения «молекулярных отпечатков» темплата. Для реализации предложенного принципа в качестве темплатов использовали метиленовый синий (МС) и гидрохинон (ГХ).

Максимальный импринтинг фактор составил 1.5 для МС и 1.8 для ГХ, а максимальная сорбционная емкость в молекулярно-импринтированные биополимеры 600.5 и 24.4 мкг/г, соответственно. Кинетика сорбционных процессов подчиняется моделям псевдо-второго или смешанного (псевдо-второго и псевдо-первого) порядков и определяется во многом природой темплата. Для биополимера с «отпечатками» ГХ было характерно большее сродство к хлорзамещенным фенолам (импринтинг фактор для 2,4,5-трихлорфенола составил 3.2). Было сделано предположение, что в данном случае ГХ играет роль матричной молекулы.

## **ПОВЕРХНОСТНЫЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ИМПРИНТИНГ СИМАЗИНА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

**Бырина Е.Ю., Попков А.С., Остроушко Ю.В., Петрова Ю.Ю.**

*Сургутский государственный университет,  
628412, Сургут, проспект Ленина, 1, email: famfour@mail.ru, yur.71@mail.ru*

Молекулярный импринтинг – это процесс создания специальных материалов проявляющих способность к высокоселективному связыванию компонентов за счет модификации их структуры полостями, соответствующими молекулам аналита. Свойства молекулярного распознавания синтетически полученных сайтов связывания применяются для разработки неподвижных фаз в хроматографии, для разделения сложных органических соединений и биологически активных веществ.

В данной работе нами была реализована методика поверхностного молекулярного импринтинга симазина, пестицида триазинового ряда, с помощью золь-гель синтеза путем медленного гидролиза тетрабутоксид титана в золе наночастиц диоксида титана в присутствии полиакриловой кислоты (ПАК) в качестве второго полимера. Погружным способом были получены пленки молекулярно-импринтированного полимера (МИП) на стекле.

В качестве оптимального промывного раствора для вымывания молекул темплата был выбран 1% HCl в этаноле (для МИП в отсутствие ПАК) и хлороформ (для МИП в присутствии ПАК).

Была изучена сорбция симазина МИП в виде порошков и пленок. Показано, что с увеличением толщины пленок увеличивается число молекулярных отпечатков. Было показано, что в неимпринтированных пленках кинетика сорбции подчиняется модели псевдо-первого порядка, а в молекулярно-импринтированных пленках – смешанному порядку.

В молекулярно-импринтированных порошках с ПАК селективность отпечатков симазина значительно ухудшается, т.е. полученные отпечатки практически неселективно извлекают все три представителя триазиновых пестицидов: симазин, атразин и цианазин. Возможно, это связано с небольшой деформацией отпечатков при высушивании порошков после отмывок при 50-60 °С. В молекулярно-импринтированных пленках в присутствии ПАК селективность отпечатков по отношению к атразину улучшается, при этом отпечаток остается селективен и по отношению к цианазину.

Показана возможность получения таблеток на основе МИП TiO<sub>2</sub> и использования их для извлечения молекул симазина.



## АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ ТИРОЗИНАЗНЫЕ БИОСЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАТУЛИНА

**Варламова Р.М., Медянцева Э.П., Хамидуллина Р.Р.**

*Казанский федеральный университет,  
420008, Казань, Кремлевская, 18, e-mail: rvarlamo@mail.ru*

Разработаны новые амперометрические биосенсоры на основе иммобилизованного фермента – тирозиназы. Установлено, что микотоксин патулин проявляет свойства обратимого ингибитора тирозиназы, что позволяет проводить его определение с помощью разработанных биосенсоров.

Микотоксин патулин продуцируется грибами рода *Penicillium expansu* и *Penicillium patulum*, обладает мутагенными и канцерогенными свойствами. Патулин поражает, в основном, овощи и фрукты.

В присутствии тирозиназы фенол (субстрат тирозиназы) подвергается биокаталитическому гидролизу с образованием хинона и пероксида водорода. На тирозиназном биосенсоре в области потенциалов 0.65-0.70 В наблюдается пик, который можно отнести к окислению пероксида водорода, который и был выбран в качестве аналитического сигнала.

Современный подход к совершенствованию и разработке новых амперометрических биосенсоров связан с различными способами модификации поверхности первичных преобразователей, в частности углеродными нанотрубками (УНТ) и наночастицами золота (НЧ Au), с целью придания им заданных свойств.

Подобраны наилучшие условия получения НЧ Au восстановлением золотохлористоводородной кислоты хлоридом олова (II). Наличие НЧ Au подтверждено методами атомно - силовой микроскопии и спектрами оптического поглощения.

Амперометрические биосенсоры на основе модифицированных УНТ и НЧ Au в хитозане планарных платиновых электродов и иммобилизованной тирозиназы, позволили определять патулин в более широком диапазоне концентраций, снизить  $c_n$ , улучшить коэффициент корреляции, получить более воспроизводимые результаты.

Оценены кинетические параметры реакции ферментативного превращения фенола в присутствии тирозиназных биосенсоров и патулина.

Разработаны методики определения патулина предлагаемыми биосенсорами в пищевых продуктах (виноград, томат, виноградный и томатный соки, томатная паста) разных стран, позволяющие определять микотоксин на уровне и ниже ПДК с Sr не более 0.072.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИБРОМДИФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ**

**Вашкова О.Н., Ковшова Т.В., Ивашкевич Л.С., Сычик С.И.**

*Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены»,  
220012, Беларусь, Минск, Академическая, 8, e-mail: chromatographic@rspch.by*

Одной из общих мировых экологических проблем современности является предотвращение загрязнения окружающей среды стойкими органическими загрязнителями, особое место среди которых занимают полибромированные антипирены (ПБДЭ), применяемые при производстве различных пластмасс, мягкой мебели, в электрическом и электронном оборудовании. К ПБДЭ относится целый класс веществ с общей структурой, представляющей собой молекулу дифенилового эфира, к которой присоединено от 1 до 10 атомов брома. Основой профилактики воздействия на здоровье человека данных загрязнителей атмосферного воздуха является разработка метрологически аттестованных методик их определения.

Целью исследований являлась разработка методик определения в атмосферном воздухе наиболее часто встречающихся в окружающей среде ПБДЭ: 2,2', 4,4' тетрабромдифенилового эфира (БДЭ-47), 2,2,4,4,5-пентабромдифенилового эфира (БДЭ-99) и 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-декабромдифенилового эфира (БДЭ-209).

При отборе проб воздуха использовался активный метод отбора. Разработанные методики основаны на концентрировании ПБДЭ из воздуха на фильтры, десорбции их с фильтров органическим растворителем, концентрировании в изооктане и количественном определении методом газовой хроматографии с использованием масс-спектрометрического детектора. Установлено, что максимальной удерживающей способностью по отношению к ПБДЭ являются фильтры АФА-ХА-20. Определено, что оптимальным экстрагентом является гексан, время экстракции для наиболее полного извлечения конгенеров с фильтра составляет 30 минут. Разработаны параметры хроматографического определения ПБДЭ.

Разработанные методики выполнения измерений имеют чувствительность на уровне 0,5 ОБУВ для ПБДЭ в воздухе атмосферы. Максимальная расширенная неопределенность в диапазоне концентраций от 0,05 до 0,4 мкг/м<sup>3</sup> для БДЭ-99 составляет 20,48 %, для БДЭ-47 – 19,10%. Максимальная расширенная неопределенность для БДЭ-209 в диапазоне концентраций от 0,75 до 3,25 мкг/м<sup>3</sup> – 23,24 %.

Работа выполнена в рамках ОНТП «Здоровьесбережение», Задание 06.02», № гос.регистрации 20130924.

## ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ СЕЛЕНА В АТОМНО-ЭМИССИОННОМ АНАЛИЗЕ С ИНДУКТИВНО – СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Верхорунова А.В., Власов И.А.

ОАО «Уралмеханобр», 620014, Екатеринбург, Хохрякова, 87, e-mail: vav.m@mail.ru

Прецизионное определение количественного содержания селена в различных рудах и минералах является серьёзной проблемой аналитической химии. В действующих ГОСТах по определению элементов в медьсодержащих и полиметаллических рудах, практически отсутствует информация по проведению измерений селена.

В качестве перспективного и интенсивно развивающегося метода в определении селена может рассматриваться атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Несмотря на успехи в количественном анализе большинства элементов, измерение селена этим методом остается актуальным. Одна из основных причин получение корректных результатов, заключается в недостаточной эффективности химической пробоподготовки образцов<sup>1,2</sup>.

Используя в качестве основы несколько стандартных способов разложения руд: растворение минеральными кислотами и их смесями, спекание со щелочно-карбонатными смесями, сжигание в токе кислорода<sup>2</sup>, нами был разработан модифицированный метод разложения образцов руд, в котором используется изменённый состав смеси минеральных кислот, а также применяется система разложения «Hotblock» и современный аналитический автоклав с микроволновым нагревом. Полнота вскрытия минералов проверялась по соотношению сера - селен.

Для тестирования модифицированного метода пробоподготовки полученные растворы измеряли на атомно-эмиссионных спектрометрах с индуктивно-связанной плазмой: SPECTRO ARCOS с радиальным обзором и Thermo Scientific iCAP 6500 Duo с радиальным и аксиальным обзорами.

Предложенные в работе способы химической подготовки обеспечивают существенное улучшение результатов количественного анализа методом ИСП-АЭС.

### **Литература**

1. Frankenberger W.T., Engberg R.A. (eds.) Environmental Chemistry of Selenium. NY.: MARCEL DEKKER, Inc., 1998, 783.
2. Карпов Ю.А. Методы пробоотбора и пробоподготовки. – М.: БИНОМ. , 2003, - 243.

## КАПИЛЛЯРНЫЕ МОНОЛИТНЫЕ КОЛОНКИ ДЛЯ АНАЛИЗА ПОЛИСТИРОЛОВ

**Викторова Е.Н., Курганов А.А., Королев А.А.**

*Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 29, e-mail: victorova@ips.ac.ru*

Монолитные капиллярные колонки на основе дивинилбензола (ДВБ), диметил-акрилатэтиленгликоля (ДМЭГ), три- и тетра-акрилатов пентаэритрита (ПЭЗА и ПЭЗА) были синтезированы из смеси мономера с различными порогенами. Механизм разделения полимеров стирола на монолитных колонках является комбинацией ситовой и гидродинамической хроматографии. Анализ представленных ранее калибровочных кривых<sup>1</sup> монолитных колонок показал, что в обычной монолитной колонке в разделении полимеров участвует лишь малая часть свободного объема колонки. Полученные нами монолиты оптимизированной структуры позволяют использовать до 60% свободного объема, и таким образом расширить возможности разделения полистиролов различного молекулярного веса. Приведено сравнение хроматографических свойства органических полимерных колонок с коммерческими силикагелевыми монолитными колонками<sup>2</sup>. Достигнутая эффективность разделения полистирольных стандартов существенно превосходит разделение на колонках, полученных ранее (по литературным данным)<sup>3</sup>. Продемонстрированы широкие возможности использования таких колонок для анализа высокомолекулярных полимеров.

### ***Литература***

1. Radicevic R., Kisin S., Krakovsky I. *Chromatographia*, 2004, 59, 621-624
2. Planeta J. *et al.* *J. Chromatogr. A* 1217 (2010) 5737
3. Viktorova E.N., Korolev A.A., Ibragimov T.R., Kurganov A.A. *Polymer Science, Ser. A*

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ И ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ

**Внукова Н.Г.,<sup>а,б</sup> Гуляева У.Е.,<sup>б</sup> Дубинина И.А.<sup>б</sup> Лопатин В.А.,<sup>а</sup>  
Николаев Н.С.,<sup>б</sup> Чурилов Г.Н.<sup>а,б</sup>**

*<sup>а</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,  
660036, Красноярск, Академгородок, 50, e-mail: churilov@iph.krasn.ru*

*<sup>б</sup>Сибирский федеральный университет,  
660041, Красноярск, проспект Свободный, 79*

Эндоэдральные металлофуллерены (ЭМФ) обладают уникальными свойствами, и их применение может позволить решить задачи электроники, медицины, машиностроения и т.д. В настоящее время ведется поиск эффективных методов их получения. Обычно содержание ЭМФ контролируется методом масс-спектрометрии, а количественный результат получают весовым методом, взвешивая фракции выделенные методом ВЭЖХ, что требует огромного количества времени. Методику быстрого обнаружения ЭМФ в фуллереновых экстрактах (ФЭ) мы и представляем в данной работе.

В случае, если в масс-спектре выделенного ФЭ наблюдаются ЭМФ только одного вида, то определив весовое содержание находящихся внутри молекул фуллеренов атомов - гостей мы легко рассчитаем относительное содержание ЭМФ в экстракте. В случае, если в масс-спектре наблюдается более чем один вид ЭМФ, то мы получим лишь среднюю оценку количества образующихся ЭМФ. Для этого случая необходимо провести фракционирование методом ВЭЖХ и определить содержание каждой фракции ЭМФ. Методика требует точного определения малого содержания металла в растворе при малом количестве этого раствора.

В этой работе мы приводим результаты исследования содержания ЭМФ в ФЭ, в процессе синтеза, которых вводились Y и Gd. Масс-спектральные исследования были выполнены на установке Bruker BIFLEX TM III (Институт твердого тела и материаловедения им. Лейбница (Дрезден, Германия)), а элементный анализ на разработанном и изготовленном нами лабораторном варианте установки ИССП-2. Установка позволила нам определить Y и Gd с точностью не ниже 15% с весовым содержанием 1,5 и 2,1 wt%, соответственно, при исследовании 1 ml раствора.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки РФ (русско-японский совместный проект, Соглашение 14.613.21.0010, ID RFMEFI61314X0010).

## **ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАДИКАЛЬНЫХ ИНИЦИАТОРОВ**

**Газизуллина Е.Р., Давлетчурина А.Г., Герасимова Е.Л., Матерн А.И., Иванова А.В.**

*Уральский федеральный университет,  
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: a.v.ivanova@urfu.ru*

В настоящее время широкое распространение получило использование препаратов - антиоксидантов, которые предотвращают образование или блокируют негативное воздействие на организм активных кислородных метаболитов. Поэтому исследование веществ с антирадикальными свойствами является достаточно актуальной задачей.

Разработан потенциометрический метод определения антирадикальной активности веществ, основанный на взаимодействии исследуемого объекта с генерируемыми пероксильными радикалами<sup>1</sup>. Источником радикалов служит реакция термического распада азоинициатора 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорида (AAPH). Реакция термического распада AAPH изучена потенциометрическим методом с использованием комплексов металла, определены скорость генерирования и константа скорости генерирования<sup>2</sup>. Характеристикой содержания антиоксидантов в анализируемом образце является период индукции, т.е. период времени полного расходования антиоксиданта в реакционной смеси. Содержание антиоксидантов определялось как произведение скорости генерирования на период индукции.

Правильность получаемых результатов подтверждена методом «введено-найде-но» на модельных растворах антиоксидантов и высокой степенью корреляции результатов, полученных потенциометрическим методом и спектрофотометрическим методом на модели стабильного радикала 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила.

Разработанным методом исследованы объекты фармации: травяные сборы, витаминные и витаминоподобные препараты. Таким образом, метод является простым, доступным, экспрессным и позволяет проводить анализ широкого круга объектов с различным составом и матрицей.

### ***Литература***

1. Иванова А.В., Герасимова Е.Л., Газизуллина Е.Р., Матерн А.И. *Заявка на изобретение № 2015157500*, 2015.
2. Иванова А.В., Герасимова Е.Л., Газизуллина Е.Р., Козицина А.Н., Матерн А.И. *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2016, **2**, 419.

## ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ПИЩЕВЫХ ОБЪЕКТОВ И ОБЪЕКТОВ ФАРМАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

Газизуллина Е.Р., Окулова Я.А., Попова К.Г., Герасимова Е.Л.,  
Матерн А.И., Иванова А.В.

*Уральский федеральный университет,  
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: a.v.ivanova@urfu.ru*

Разработка доступных и экспрессных методов определения антиоксидантной активности в настоящее время является одной из актуальных задач современной медицины, фармации и пищевой промышленности.

Предложен потенциометрический метод исследования антиоксидантов, основанный на использовании окисленной формы металла в составе комплексного соединения в качестве модели окислителя. Измерение потенциала проводится после прохождения химической реакции между антиоксидантами исследуемого образца и окислителем, и последующей добавки окислителя. В качестве окислителей были использованы комплексы железа (III):  $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Fe(III)-EDTA}$ . Изучены электрохимические свойства данных комплексов методом циклической вольтамперометрии. Определены критерии выбора оптимальной модели окислителя, а также рабочих условий для анализа в различных концентрационных интервалах.

Правильность получаемых результатов подтверждена методом «введено-найде-но» на модельных растворах антиоксидантов фенольной природы (кверцетин, пирокатехин, пирогаллол, флороглюцин); тиольных соединений (цистеин, глутатион); соединений, содержащих гидроксильные группы в фурановом гетероцикле (аскорбиновая кислота); производные пурина (мочевая кислота).

Разработанным методом исследованы офтальмологические растворы с заявленными антиоксидантными свойствами. Определены отношения антиоксидантной активности к содержанию основного действующего вещества. Кроме того, исследованы лекарственные травяные сборы, а также пищевые объекты, богатые полифенолами на примере различных сортов чая: черный, зеленый, травяной.

### **Литература**

1. Ivanova A.V., Gerasimova E.L., Kravets I.A., Matern A.I. *Journal of Analytical Chemistry*, 2015, **70**, 173.
2. Иванова А.В., Герасимова Е.Л., Кравец И.А., Матерн А.И. *Патент № 2532406 РФ*, 2014.

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ СЛОЖНООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Глазырина Ю.А.<sup>а</sup> Мирошникова Е.Г.,<sup>б</sup> Свалова Т.С.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>*Уральский федеральный университет,  
620002, Екатеринбург, Мира 19, e-mail: j.a.glazyrina@urfu.ru*

<sup>б</sup>*Уральский государственный экономический университет,  
620144, Екатеринбург, 8-е Марта, 62*

Химические и биологические сенсоры играют важную роль в вопросах, связанных с охраной здоровья населения и ранней диагностикой заболеваний, а также в других областях человеческой деятельности. Новейшие достижения здесь связаны с разработкой и получением новых функциональных материалов для разнообразных детекторов.

В рамках настоящей работы исследована возможность использования сложных оксидов со слоистой перовскитоподобной структурой в качестве каталитических систем в электрохимическом окислении. Показана принципиальная возможность создания электрохимических сенсоров для (а) определения пероксида водорода для мониторинга окислительного стресса, оценки тяжести воспалительных процессов, персонализации интенсивной терапии, исследования влияния лекарственных препаратов, а также (б) создание биосенсоров на ключевые метаболиты: глюкозу, лактат, глутамат, холестерин.

Сложные нестехиометрические оксиды на основе кобальтитов редкоземельных металлов с частичным замещением кобальта на железо и никель были получены глицерин-нитратным методом и, после аттестации фазового и гранулометрического состава, использованы для приготовления модифицирующей суспензии. Водную суспензию наносили на рабочую зону толстопленочных углеродсодержащих электродов. Были выбраны условия хроноамперометрического определения пероксида водорода и глюкозы. Калибровочные графики имеют линейный характер, коэффициент корреляции равен 0.9965 для глюкозы и 0.9986 для пероксида водорода. Установлена зависимость природы и концентрации допантов на аналитические характеристики сенсоров, а также их зависимость от гранулометрического состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-00451.



## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ И КООРДИНАЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСОНОВ, АМИНОКИСЛОТ И ДИПЕПТИДОВ

Гридчин С.Н.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000,  
Иваново, Шереметевский проспект, 7, e-mail: sergei\_gridchin@mail.ru*

В настоящей работе представлены результаты потенциометрических, спектрофотометрических и калориметрических исследований процессов кислотно-основного взаимодействия и образования комплексов магния, кальция, цинка, кадмия, никеля(II), кобальта(II) и марганца(II) в водных растворах некоторых перспективных комплексонов – производных этилендиаминтетрауксусной кислоты, а также ряда модельных соединений – аминокислот и дипептидов.

В качестве объектов исследования использованы триметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная, тетраметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная, гексаметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная, 2-гидроксипропилен-1,3-диамин-N,N,N',N'-тетрауксусная, этилендиамин-N,N'-диуксусная-N,N'-дипропионовая, N-( $\beta$  гидроксипропил)имино-N,N'-диуксусная кислоты, валин, аланин, глицин, таурин, серин, гомосерин, аланил-серин, аланил-глицин, аланил-валин, глицил-валин, глицил-серин, глицил-треонин.

При 298.15 К в интервале значений ионной силы от 0.1 до 1.5 М определены термодинамические характеристики ( $\lg K$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) исследованных равновесий. Проанализировано влияние природы и концентрации “фонового” электролита на протолитические и координационные равновесия. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики ( $\lg K^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) соответствующих реакций. Рассмотрены закономерности изменения указанных параметров в зависимости от строения центрального иона и структуры лиганда (дентатность и способ координации лиганда, наличие гидрофобных и гидрофильных заместителей, особенности сольватации цвиттер-ионов).

Изучение термодинамических свойств диаминных комплексонов проводилось в соответствии с государственным заданием Министерства образования и науки РФ. Исследование процессов комплексообразования в растворах аминокислот и дипептидов выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-03-00360-а.

## СМЕШАННОЛИГАНДНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОНАТОВ МЕТАЛЛОВ С ТРИГЛИЦИНОМ

**Гридчин С.Н.,<sup>а</sup> Пырзу Д.Ф.,<sup>б</sup> Соболева И.А.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
153000, Иваново, пр. Шереметевский, 7, e-mail: sergei\_gridchin@mail.ru

<sup>б</sup>Ивановский государственный университет, 153025, Иваново, Ермака, 39

Иммобилизация комплексонатов (Ida, Nta) металлов используется при разделении белковых молекул в процессе аффинной хроматографии. При этом образуются достаточно устойчивые смешанные комплексы комплексонатов металлов с биомолекулами. Выявление способов координации лигандов в составе образующихся смешанных комплексов является актуальной задачей. Поскольку моноаминные комплексонаты Cu(II) и Ni чаще всего используются при закреплении на полимерной матрице, то изучение тройных систем M(II) - Nta, Ida - олигопептид в водном растворе представляет значительный интерес.

В ходе работы была проведена серия рН-метрических титрований растворов (MY + HGGG) (M = Cu, Ni; Y = Nta, Ida) раствором NaOH при 25°C и ионной силе 0,5 (KNO<sub>3</sub>) при соотношении MY : GGG = 1:1. Обработку экспериментальных данных рН-метрических измерений проводили по программе PHMETR [1]. Согласие между рассчитанной кривой и экспериментом достигалось только при учете образования наряду с MYGGG (заряды опущены) смешанных комплексов состава MYGGGH<sub>-1</sub> (M = Cu) и CuYGGGH<sub>-2</sub> (M = Cu, Ni), где, по всей видимости, наряду с аминогруппой в координации участвуют диссоциированные пептидные группы триглицина. Для указанных комплексов были рассчитаны полные термодинамические характеристики реакций их образования, полученные с привлечением прямых калориметрических измерений. Обработку калориметрических данных проводили по программе HEAT<sup>1</sup>.

Сопоставление спектральных данных и данных термодинамики позволило выявить наиболее вероятный тип координации комплексона и олигопептида в смешанных комплексах.

### **Литература**

1. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

**КОВАЛЕНТНАЯ И ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ  
СТЕНОК КВАРЦЕВОГО КАПИЛЛЯРА  
ВЫСОКОФТОРИРОВАННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ  
ПРИ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ КАТЕХОЛАМИНОВ**

**Дзема Д.В., Карцова Л.А., Гостева Н.А.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, 198504,  
Санкт-Петербург, Университетский проспект, 26, e-mail: dasha.dzema@gmail.com*

Создание динамических и ковалентных покрытий стенок кварцевого капилляра, блокирующих отрицательно заряженные поверхностные силанольные группы  $\text{OH}$  — одно из основных решений предотвращения сорбции основных аналитов при их электрофоретическом определении. Перспективными в этом направлении являются высокофторированные соединения.

В работе рассмотрено применение дихлорсиланов, содержащих перфторированные радикалы различной структуры и длины, как ковалентных модификаторов поверхности капилляра. Роль динамических модификаторов введенных в фоновый электролит, при электрофоретическом определении катехоламинов и белков методом КЗЭ изучена на примере синтезированных высокофторированных полимеров с различными ионными и ионогенными терминальными группами ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{SO}_3^- \text{NEt}_4^+$ ). Выявлено влияние структуры и длины перфторированных радикалов в составе модифицирующих агентов на эффективность и селективность разделения катехоламинов. Установлено, что фторполимеры с терминальными анионными и нейтральными группами ( $-\text{SO}_3^- \text{N}(\text{Et})_4^+$ ,  $-\text{COO}^- \text{K}^+$ ,  $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ ), введенные в состав фонового электролита, модифицируют стенки кварцевого капилляра, позволяя достигнуть эффективности при определении белков до  $90 \div 250$  тыс. т.т., что значительно выше по сравнению с соответствующими результатами на PLOT- и монолитных колонках с нефторированными полимерами.

Показано, что ковалентное модифицирование капилляра фторированными хлорсиланами приводит к увеличению селективности разделения катехоламинов. Максимальных значений эффективности и селективности разделения катехоламинов удалось достичь при проведении анализов на предварительно модифицированных капиллярах с дополнительным введением в фоновый электролит высокофторированных полимеров с  $-\text{NH}_2$  группами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-00735-а и 16-03-00791-а.

## **РАЗРАБОТКА НЕИНВАЗИВНОЙ ТЕСТ-СИСТЕМЫ ДЛЯ ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРОВ АЦЕТОНА**

**Дмитриенко М.А., Иванова А.М.**

*ООО «Ассоциация Медицины и Аналитики», 199034, Санкт-Петербург, 18-я линия  
В. О., 3, а/я №96, e-mail: ivanovanastia91@mail.ru*

**Введение:** Быстрая и точная диагностика заболеваний является актуальной темой в современной медицинской практике. Неинвазивная дыхательная тест-система, позволяющая улавливать малые концентрации паров ацетона в выдыхаемом воздухе, способна упростить диагностику заболеваний, сопровождаемых повышением уровня кетоновых тел в крови, на ранних стадиях развития патологических состояний.

**Цель работы:** Разработка устройства определения паров ацетона в выдыхаемом воздухе с концентрацией от 2 ppm и выше, влажности 85-98%, температуры 33,0-37,0 °С.

**Материалы и методы:** В основе лежит экспрессный метод - адсорбция молекул ацетона из газовой фазы на поверхности твердого сорбента. Цветовой переход индикаторного слоя свидетельствует о протекании качественной реакции.

**Результаты и обсуждения:** Подобрана качественная реакция для определяемого молекулярного вещества, удовлетворяющая динамическим условиям протекания реакции. Выбор концентрационной чувствительности тест-системы обусловлен содержанием паров ацетона в выдыхаемом воздухе здорового человека  $\approx 0,6$  ppm и при патологии – 2-15 ppm. Изменение аналитической чувствительности в пределах 20-60% и специфичности в пределах 10-20% достигалось за счет характеристик матрицы тест-системы, исключая преобразование преаналитических, аналитических и постаналитических процедур. При пропускании паров ацетона концентрацией 2 ppm, объемом 30 мл, длина окрашенного индикаторного слоя тест-системы составляет 2,5 мм. При пропускании паров ацетона концентрацией 10 ppm, объемом 30 мл, длина окрашенного индикаторного слоя тест-системы составляет 6 мм. При пропускании паров ацетона концентрацией 15 ppm, объемом 30 мл, длина окрашенного индикаторного слоя тест-системы составляет 10 мм.

**Вывод:** Разработанная тест-система позволяет улавливать пары ацетона концентрацией более 2 ppm, характерной для выдыхаемого воздуха пациентов с кетоацидозом.

## ПОДБОР ИНДИКАТОРНОЙ ТЕСТ-СИСТЕМЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АММИАКА В ВЫДЫХАЕМОМ ВОЗДУХЕ

Дмитриенко М.А.,<sup>а</sup> Коломина Е.О.,<sup>а,б</sup> Пазенко В.О.<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup>ООО «Ассоциация Медицины и Аналитики», 199034, Санкт-Петербург, 18-я линия В. О., 3, а/я №9, e-mail: m\_dmitrienko@amamed.ru

<sup>б</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26

**Введение.** Причинами повышения концентрации аммиака в выдыхаемом воздухе являются различные нарушения функционирования организма<sup>1</sup>. В том числе во время проведения нагрузочного теста с мочевиной на хеликобактериоз в случае инфицированности пациента<sup>2</sup>.

**Цель работы.** Создание простой тест-системы, способной определять аммиак в узких диапазонах 1 мг/м<sup>3</sup> до 11 мг/м<sup>3</sup>. Разрабатываемая тест-система должна быть пригодна для оценки степени перехода окраски в зависимости от концентрации определяемого аналита с помощью спектрометрических или цифровых приборов.

**Материалы и методы.** Для апробации разрабатываемой тест-системы использовалась газодинамическая установка, позволяющие создавать воздушную смесь максимально приближенную к выдыхаемому воздуху человека (Температура 35°C, влажность 95%) при варьируемой концентрации аммиака от 1 мг/м<sup>3</sup> до 11 мг/м<sup>3</sup>

В качестве носителей в исследовании использовались различные твердые вещества и пленки с включенными в них индикаторными компонентами.

Были опробованы различные комбинации носителей с реагентами, позволяющими определить аммиак.

**Результаты.**

- 1) Была выявлена наилучшая комбинация носителя и реагентов
- 2) Была построена цветовая градуировочная шкала для определения аммиака по изменению цвета индикатора (от желтого к синему через промежуточный зеленый) от 1 мг/м<sup>3</sup> до 11 мг/м<sup>3</sup> с шагом в 1,4 мг/м<sup>3</sup>

**Выводы.** С помощью данной системы, возможно определять концентрацию аммиака во влажном воздухе, сравнивая полученный результат с построенной градуировочной шкалой. Этот способ применим в диагностических тест-системах для определения хеликобактериоза.

### Литература

1. Nandor Marczin et all. Disease Markers in Exhaled Breath.- CRC Press, 2002.-560.
2. Корниенко Е.А., и др. *Росс.журн.гастроэнтер. гепатол.колопроктол.*, 2003,13, 159.

## МЕТОД ТЕНЗИОМЕТРИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОЛОКА

**Довженко Н.А., Воронина О.А., Милаёва И.В., Царькова М.С., Зайцев С.Ю.**

*Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии  
– МВА имени К.И. Скрябина, 109472, Москва, Академика Скрябина, 23,  
e-mail: ninavea@mail.ru*

В качестве интегрального метода анализа молока предложено использование тензиометрии (измерения динамического поверхностного натяжения, ДПН). Оценка физико-химических свойств молока важна как для биохимии, так и для пищевых технологий. Определение ДПН проводили на тензиометре ВРА-1Р (ФРГ, Sinterface Technologies). Принцип его работы основан на методе максимального давления в пузырьке. Преимуществами данного прибора являются: небольшой объём проб (1-3 мл), компактность и мобильность, высокая скорость выполнения анализа, полная автоматизация процесса измерений. Параметры ДПН рассчитывали с помощью программы «ADSA» при разных временах «существования поверхности»:  $\sigma_0$  (при  $t \rightarrow 0$ ),  $\sigma_1$  (при  $t=0.02$ с),  $\sigma_2$  (при  $t=1$  с),  $\sigma_3$  при ( $t \rightarrow \infty$ ); ( $\lambda_0$ ) и ( $\lambda_1$ ) - наклоны начального и конечного участка тензиограммы.

Исследовано молоко коров одного возраста, разделенных на две группы: 1) коровы 2 фазы лактации, 2) коровы 3 фазы лактации. Стадии лактации оказывают существенное влияние на содержание основных компонентов молока - жира и белка.

**Таблица 1.** Показатели ДПН молока коров ( $M \pm m$ ;  $n=20$ )

| Показатели                                         | 1 группа         | 2 группа         |
|----------------------------------------------------|------------------|------------------|
| $\sigma_0$ , мН/м                                  | 57,43 $\pm$ 0,31 | 62,79 $\pm$ 0,36 |
| $\sigma_1$ , мН/м                                  | 57,87 $\pm$ 0,38 | 65,47 $\pm$ 0,47 |
| $\sigma_2$ , мН/м                                  | 50,78 $\pm$ 0,33 | 54,49 $\pm$ 0,55 |
| $\sigma_3$ , мН/м                                  | 43,61 $\pm$ 0,46 | 46,09 $\pm$ 0,54 |
| $\lambda_0$ , мН·м <sup>-1</sup> с <sup>-1/2</sup> | 6,93 $\pm$ 0,19  | 9,07 $\pm$ 0,46  |
| $\lambda_1$ , мН·м <sup>-1</sup> с <sup>1/2</sup>  | 7,85 $\pm$ 0,57  | 8,61 $\pm$ 0,61  |

Параметры ДПН зависят от стадии лактации. Это подтверждает наличие взаимосвязи между количественным составом молока и показателями тензиометрии. Анализ данных ДПН дает возможность определять содержание жира и белка в молоке без биохимических измерений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда, проект 14-16-00046.

## ХИМИЧЕСКИЕ ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ В ОЦЕНКЕ БЕЗОПАСНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

**Дроздова Е.В., Кучменко Т.А.**

*Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
394036, Воронеж, проспект Революции, 19, e-mail: DEvrn13@mail.ru*

На сегодняшний день все большую актуальность приобретают исследования в области оценки безопасности распространенных в быту полимерных материалов. Применение стандартных методов анализа полимеров требует дорогостоящего оборудования, что не всегда возможно в небольших лабораториях и не доступно для потребителей. Это позволяет объективно оценить актуальность и интерес к исследованиям, производству, внедрению анализаторов на основе миниатюрных химических сенсоров различного принципа действия для решения актуальных аналитических задач. Цель работы – разработка экспрессных способов оценки безопасности полимерных материалов различного типа по сигналам массива химических сенсоров системы «электронный нос».

Разработаны способы оценки уровня эмиссии токсичных соединений из полимерных материалов различной природы и способ идентификации вида полимера (фенолформальдегидные, полистирольные, ПВХ-пластики и ПВХ-пластизоли) по специфическим веществам в равновесной газовой фазе (РГФ) над ними. Для получения информации о составе РГФ над пробами применяли идентификационные параметры  $A_{ij}$  и  $Y_{ij}$ ,  $m_{ijn}$  и  $\alpha_{ijn}$ , которые рассчитывали по матрице сигналов 8-ми сенсоров. Предложена классификация полимерных изделий на группы опасности аналогично классификации для твердых бытовых отходов. Для определения группы опасности полимера из идентифицируемых в нем легколетучих токсикантов выбирают вещество с наивысшим классом опасности. Учитывают содержание их по максимальным откликам наиболее специфических сенсоров.

Общими для всех способов анализа полимеров являются: 1) *условия подготовки проб*: режим термостатирования 20 мин не более, чем при  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ , возможен анализ в режиме «на месте»; 2) *аналитическая форма* объекта исследования – нативная (измельчение для проб в твердом состоянии), возможен анализ без разрушения; 3) *производительность анализа* – 4 пробы/час при кратности воспроизведения  $n=3$ .

С применением методов хеометрики построена модель по результатам пьезокварцевого микровзвешивания РГФ над изделиями из ПВХ-пластизоля для прогнозирования стандартных органолептических показателей полимерных материалов. Применены методы определения приемлемости запаха игрушки и описательный (дескрипторный). В качестве входных параметров моделирования выбраны площадь под хроночастотограммами единичных сенсоров и суммарная площадь всего массива. Установлено, что в пределах погрешности прогнозирования значения приемлемости запаха совпадают со значениями, определенными органолептическими испытаниями проверочной выборки.

Предлагаемые способы позволяют существенно сократить времена измерения и получить общую, но важную первичную информацию о состоянии образца, не требующую сложной подготовки пробы к анализу.

## ПОЛИФЕНОЛЫ АРКТИЧЕСКИХ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ

**Дружинина А.С., Боголицын К.Г., Овчинников Д.В., Каплицин П.А.,  
Шульгина Е.В., Паршина А.Э.**

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,  
163002, Архангельск, наб. Северной Двины, 17, e-mail: annadruzhinina27@yandex.ru

Бурые водоросли арктических морей являются уникальным сырьем для получения полифенолов (ПФ), обладающих ярко выраженными антиоксидантными свойствами.

Целью исследования является определение содержания ПФ в бурых водорослях Западного сегмента Арктики, а также получение данных о строении этих компонентов.

Объектом исследования являются 44 образца 4-х видов бурых водорослей (*Laminaria saccharina*, *Laminaria digitata*, *Fucus vesiculosus*, *Ascophyllum nodosum*), отобранных в ходе научно-исследовательских экспедиций "Арктический Плавающий университет" с 2012 по 2014 года.

Установлено, что содержание ПФ зависит от вида водоросли и места произрастания. Наибольшее содержание ПФ обнаружено у вида *Fucus v.*, произрастающего в Белом море (до 19,2%). Вид *Ascophyllum n.* содержит ПФ до 8%. Содержание ПФ в водорослях вида *Laminaria s.*, *Laminaria d.* не достигает и 0,5%. Для дальнейшей работы выбран вид *Fucus v.*

Использование метода ВЭЖХ совместно с тройным квадрупольным масс-спектрометрическим детектором позволило получить предварительные данные о составе ПФ водоросли вида *Fucus vesiculosus* и предположить возможное строение компонентов фракции. По всей видимости, основу структуры извлеченных ПФ составляют флороглюцин, который при ионизации дает фрагменты с массами 125, 124 и 123.

Показано, для извлечения ПФ из водных растворов гидрофильных веществ оптимальным экстрагентом является этилацетат. Полученные экстракты подвергались фракционированию с помощью метода гель-фильтрации на сорбенте Sephadex LH-20. Полученные фракции анализировались методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии.

Научно-исследовательская работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ, 4.1288.2014/К. С использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. При поддержке гранта министерства образования и науки Российской Федерации 16-33-00243.



## ИДЕНТИФИКАЦИЯ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА С РАЗЛИЧНЫМ ПОКРЫТИЕМ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ТВЕРДЫХ ФАЗ

Дубова Н.М., Слепченко Г.Б., Максимчук И.О., Акенеев Ю.А., Орешина А.А.

*Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет,  
634050, Томск, проспект Ленина, 43, e-mail: microlab@tpu.ru*

В сфере наномедицины для решения направленной доставки лекарственных средств, магнитоуправляемых сорбентов токсинов и др. вопросов находят широкое применение различные наночастицы (в том числе на основе железа). Для уменьшения деградации наночастиц используют различные дополнительные покрытия и модифицирование этих покрытий. Поэтому задача определения исходных наночастиц, продуктов их взаимодействия с биологическими средами весьма актуальна.

Целью настоящей работы являлось разработка условий идентификации и количественного определения наночастиц на основе железа с покрытием углеродным слоем и углеродным слоем, модифицированным солями диазония.

В работе использовался вольтамперометрический комплекс СТА (Россия, г. Томск). В качестве индикаторного электрода использовали угольно-пастовый электрод (УПЭ), электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод.

Изучены электрохимические превращения наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , их с углеродным покрытием и с углеродным слоем, модифицированным солями диазония с поверхности УПЭ при его катодной и анодной поляризации.

Циклические вольтамперные кривые электропревращений наночастиц регистрировались в постоянно токовом (1-ая производная) режиме с изменением потенциала от -1,2 до +1,0 В (анодная развертка) или от +1,0 до -1,2 В (катодная развертка). Установлено, что аналитический сигнал выше перечисленных наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  связан собственным электропревращением наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и его можно использовать для идентификации указанных наночастиц. Установлен количественный диапазон определения наночастиц от 0,5 до 10 масс.%. Оценка правильности проведена методом «введено-найдено» на модельных образцах.

## **МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД КАК ИНСТРУМЕНТ АНАЛИЗА И КОНТРОЛЯ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ ЧИСТОЙ И ЛЕГИРОВАННОЙ ШИХТЫ ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ**

**Елизарова И.Р., Маслобоева С.М.**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН,  
184209, Анапты, Академгородок, 26а, e-mail: elizarir@yandex.ru*

Танталат лития является важнейшим сегнетоэлектрическим материалом. Отработка технологии исходных компонентов для выращивания однородных кристаллов  $\text{LiTaO}_3$  невозможна без применения высокоэффективного аналитического контроля. Вопрос уровня безопасной матричной концентрации тантала в растворах для масс-спектрометрического анализа с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) содержания примесей является весьма актуальным. Контроль микрогетерогенности твердых продуктов может быть проведен из таблетированных порошковых проб с применением лазерного испарителя. В настоящей работе изучены особенности проведения МС-ИСП высокочистого и легированного  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и шихты  $\text{LiTaO}_3$ .

$\text{Ta}_2\text{O}_5$  получен в процессе экстракционного выделения из продуктов переработки редкометалльного сырья. Рассчитаны метрологические параметры МС-ИСП анализа Pb, Mn, Ni, Cr, Co, Cu, Al, Mg, Fe, Si, Zr, Sn, Ca, Nb, V, W, Mo, Ti, Gd, Dy, Er: неопределенность, прецизионность, пределы обнаружения. Установлено, что при анализе растворов проб с концентрацией тантала более 30 мг/л возникает матричный эффект, который влечет занижение результатов анализа. Проведено сравнение результатов МС-ИСП, рентгенофлуоресцентного и оптического эмиссионного спектрального анализов, а также их сопоставление с данными, рассчитанными по количеству примеси введенной в  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  на стадии экстракции.

Определено соотношение физических параметров абляции между собой и с чувствительностью измерений, выявлена взаимосвязь интенсивности аналитического сигнала с диаметром лазерного луча, частотой следования лазерных импульсов, мощностью лазерного излучения.

Статистическая обработка результатов измерений аналитических сигналов редкоземельных элементов (TR) свидетельствует, что параметр  $S_r$  (%) для порошковых образцов  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (TR) составляет 2-6, для шихты  $\text{LiTaO}_3$  (TR) – 4-7. Полученные значения не превышают погрешности данного метода анализа (до 10 %), это подтверждает химическую однородность распределения редкоземельной примеси.

Шихта  $\text{LiTaO}_3$  использована для выращивания монокристаллов высокого оптического качества

## МИЦЕЛЛЯРНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ В СИСТЕМАХ ВЫСАЛИТЕЛЬ – ОКСИФОС Б – ВОДА

**Елохов А.М.,<sup>а</sup> Денисова С.А.,<sup>б</sup> Кудряшова О.С.,<sup>б</sup> Леснов А.Е.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Институт технической химии УрО РАН,  
614013, Пермь, акад. Королева, 3, e-mail: elhalex@yandex.ru

<sup>б</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет,  
614990, Пермь, Букирева, 15

Мицеллярная экстракция является эффективным и экспрессным методом концентрирования и анализа микроколичеств веществ различной природы. Одним из наиболее перспективных для экстракции технических ПАВ является оксифос Б (калий бис[алкилполиоксиэтилен]фосфат). На основании изучения растворимости в псевдо-трехкомпонентных системах высаливатель – оксифос Б – вода предложены пять экстракционных систем, содержащих в качестве высаливателя  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Температура осуществления экстракции зависит от высаливающей способности соли и изменяется 20 до 75°C.

Исследование экстракционной способности систем в присутствии кислот показало, что оксифос Б может экстрагировать ионы металлов из нейтральных и слабокислых растворов по катионообменному механизму ( $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), а из сильнокислых в присутствии дополнительных анионов комплексообразователей – по анионообменному, с участием протонированной формы ПАВ ( $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ). Концентрирование ионов металлов из кислых тиоцианатных растворов показало, что экстрагируемость уменьшается в ряду:  $\text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ .

С целью расширения экстракционных возможностей предложенных систем исследовано распределение органических красителей и их комплексов с ионами металлов. Установлена возможность экстракционно-фотометрического определения галлия с пирокатахиновым фиолетовым, кобальта с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом.

Исследовано концентрирование борной кислоты из растворов хлорида магния и экстракции фенола в системе с сульфатом аммония и последующего его фотометрического определения с 4-аминоанитипирином.

Проведенные исследования показали, что оксифос Б является перспективным экстрагентом для концентрирования ионов металлов, и фазообразователем при экстракции органических веществ и ионов металлов с комплексообразующими реагентами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 14-03-96006-р-Урал-а.

## **МОДИФИКАЦИЯ ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛНОВОДОВ МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОГО НАНЕСЕНИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ БИОСЕНСОРОВ**

**Жаркова И.С.<sup>а</sup>, Чиброва А.А.,<sup>б</sup> Скибина Ю.С.,<sup>б</sup> Горячева И.Ю.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,  
410012, Саратов, Астраханская, 83, e-mail: zharkova\_i.s@mail.ru*

<sup>б</sup>*ООО Наноструктурные технологии стекла, Саратов, Россия*

Оптические биосенсоры на основе фотонно-кристаллических волноводов (ФКВ) обладают высокой чувствительностью и разрешением при обнаружении и количественном анализе химических веществ и биологических процессов.

Работа направлена на разработку и оптимизацию методики модификации внутренней поверхности ФКВ для дальнейшего использования в качестве основы биосенсорных устройств. В качестве метки нами были использованы люминесцентные квантовые точки <sup>1,2</sup> (КТ), а матрицей для иммобилизации КТ служили фотонно-кристаллические волноводы.

Разрабатываемые системы включают одноразовые средства на основе стабильных меток помещенных внутрь модифицированных ФКВ. Модификацию внутренней поверхности ФКВ проводили методом послойной адсорбции противоположно заряженных компонентов. В качестве отрицательного компонента использовали гидрофилизованные КТ на основе CdSe, а положительного – полиэлектролит полиэтиленимин. Помимо собственно подложки-носителя, ФКВ выполняет роль оптического фильтра, «вырезая» целевые оптические сигналы за счет моделируемых при производстве «окон прозрачности».

Таким образом, нами была разработана и оптимизирована схема модификации внутренней поверхности ФКВ методом послойного нанесения.

### ***Литература***

1. Alivisatos A.P., Gu W., Larabell C. // Quantum Dots as Cellular Probes, Annu. Rev. Biomed. Eng. 7, 55–76.
2. Speranskaya E.S., Beloglazova N.V., Lenain P., De Saeger S., Wang Z., Zhang S., Hens Z., Knopp D., Potapkin D.V., Goryacheva I.Y. // Polymer-coated fluorescent CdSe-based quantum dots for application in immunoassay. Biosensors and Bioelectronics, 2014, V. 53, P. 225-231.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 14-13-00229.

## НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ЭКСПРЕССНОМУ ПРОФИЛИРОВАНИЮ СТЕРИНОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ МАЛДИ

**Жиляев Д.И., Половков Н.Ю., Борисов Р.С., Заикин В.Г.**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 29, e-mail: dimzhi@mail.ru*

Применение масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ) позволяет разрабатывать экспрессные методы анализа широкого круга органических соединений различного происхождения. Принципиальной особенностью этого и других «мягких» методов ионизации является специфический механизм образования ионов, который заключается либо в присоединении к молекуле аналита протона или катиона, либо в депротонировании. Многие неполярные и слабополярные соединения не способны участвовать в описанных ионизационных процессах и оказываются вне поля зрения при прямом анализе методом масс-спектрометрии МАЛДИ. Одним из перспективных подходов, позволяющих существенно преодолеть этот недостаток, является привлечение предварительной дериватизации, основанной на введении в анализируемую молекулу ковалентно-связанного заряда, который обеспечивает десорбцию катионов под действием лазерного луча. Нами был разработан простой и удобный метод химической модификации гидроксильной группы спиртов и фенолов с введением такого заряда. В основе этой методики лежит ацилирование аналитов галогенангидридами галогензамещенных жирных кислот с одновременной кватернизацией азотистых оснований. В настоящей работе изучена возможность использования этой методики для количественного анализа смесей стеринов методом изотопного разбавления.

В ходе работы использовались коммерчески доступные стерины и искусственные смеси на их основе: холестерин, стигмастерин,  $\beta$ -ситостерин, ланостерин, брассикастерин, стигмастанол, кампестерин. Зарегистрированные масс-спектры МАЛДИ производных, полученных как из индивидуальных соединений, так и их смесей, содержали только пики катионных частей этих молекул. Сравнение интенсивностей пиков ионов продуктов дериватизации с использованием пиридина и пердейтеропиридина показало, что эффективность десорбции/ионизации дейтеромеченых и немеченых производных практически идентична. Этот факт использован для количественного анализа и профилирования стеринов в различных природных объектах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-07616а.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ  
ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛ И АТОМОВ ПРИ ПЛАМЕННОМ  
МОЛЕКУЛЯРНО-АБСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ФТОРА****Зайцева П.В., Пупышев А.А.***Уральский федеральный университет,  
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: zaitcevarpolina@gmail.com*

Методом термодинамического моделирования выполнено теоретическое изучение термохимических процессов образования атомов  $\text{Al}^\circ$  и молекул  $\text{AlF}^\circ$  и  $\text{AlO}^\circ$  в пламени ацетилен-динитрооксид при молекулярно-абсорбционном определении фтора с использованием в качестве химического агента нитрата алюминия. Условия моделирования соответствовали экспериментальным данным работы<sup>1</sup>, где изучались условия анализа при высоких молярных соотношениях  $F/\text{Al}$ .

Результаты расчетов подтверждают данные<sup>1</sup> о лучшей эффективности образования молекул  $\text{AlF}^\circ$  в восстановительном режиме горения пламени (рис., а) в зонах наблюдения, находящихся достаточно высоко над горелкой (рис., б). Показано, что способ молекулярно-абсорбционного определения фтора, достаточно хорошо зарекомендовавший себя<sup>2</sup> для определения малых концентраций фтора при высоких молярных соотношениях  $\text{Al}/F$  в исходном составе пробы, в рассматриваемом случае больших молярных соотношений  $F/\text{Al}$  обладает серьезными аналитическими недостатками: существенным уменьшением эффективности образования молекул  $\text{AlF}^\circ$  и значительным увеличением кривизны градуировочных графиков.

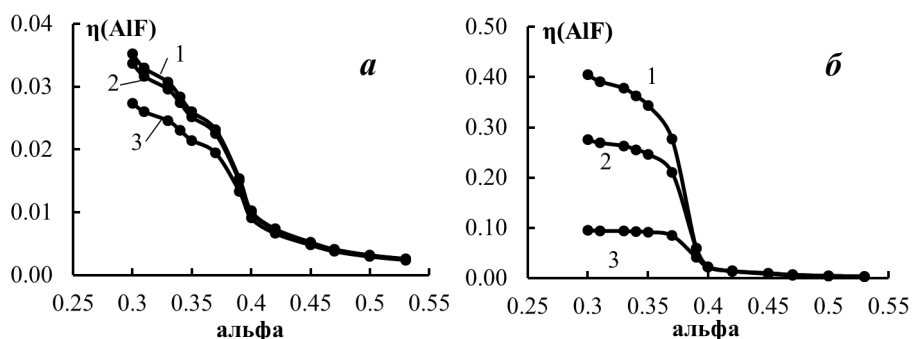


**Рисунок.** Расчетные зависимости эффективности образования молекул  $\text{AlF}$  в пламени ацетилен-динитрооксид от мольного соотношения окислитель/горючий газ (альфа) при адиабатических температурах пламени (а) и на 700 °С ниже (б) для  $F : \text{Al} = 1.7$  (1), 3 (2) и 10 (3)

**Литература**

1. Acker J., Bückner S., Hoffmann V. *Current Analytical Chemistry*, 2014, **10**, 418.
2. Пупышев А.А. *Журнал аналитической химии*, 1998, **53**, **2**, 118.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИХЛОРИДОВ РЗМ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

Закирьянова И.Д.<sup>а,б</sup> Кочедыков В.А.<sup>а</sup> Докутович В.Н.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620219, Екатеринбург,  
С. Ковалевской, 22, e-mail: optica96@ihite.uran.ru

<sup>б</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19

При электролитическом получении редкоземельных металлов из хлоридных расплавов не исключено образование их оксихлоридов в качестве примесей. Для обнаружения и идентификации оксихлоридов РЗМ может быть привлечен метод ИК спектроскопии.

Нами получены градуировочные кривые, позволяющие определять содержание оксихлоридов LaOCl и SmOCl по интенсивности полосы колебания  $A_{2u}$  в области  $379 - 390 \text{ см}^{-1}$ . Показано, что предел обнаружения оксихлоридов составляет около 0,01 масс. %.

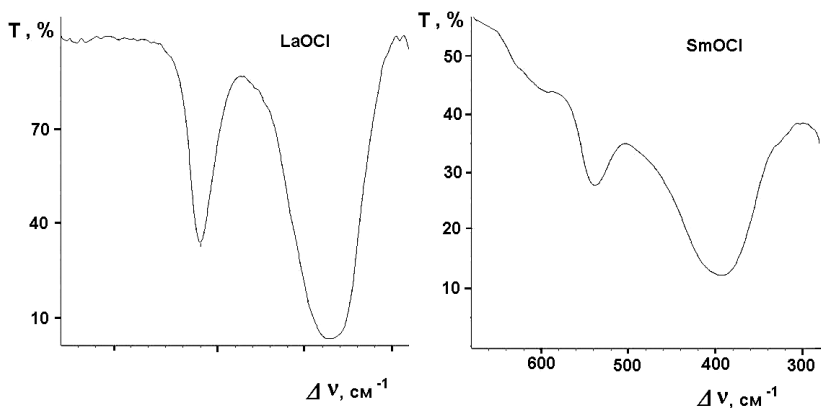


Рисунок 1. ИК спектры пропускания оксихлоридов лантана и самария.

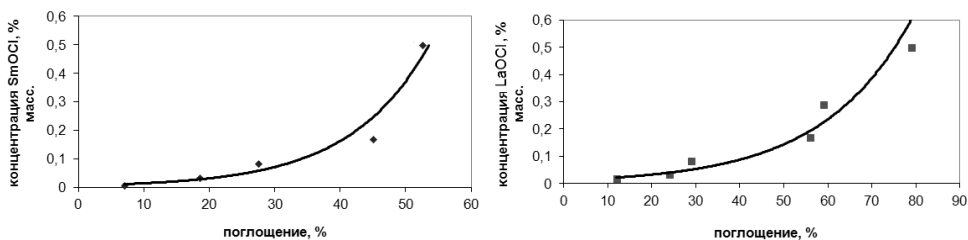


Рисунок 2. Градуировочные кривые для определения содержания оксихлоридов лантана и самария.

## **ИММУНОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО КРАСИТЕЛЯ СУДАНА I В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ**

**Зверева Е.А., Берлина А.Н., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.**

*Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр  
«Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, 119071, Москва, Ленинский  
проспект, 33, e-mail: zvereva@yandex.ru*

Синтетические азокрасители, к которым относятся соединения Судан I – IV, являются неионными жирорастворимыми веществами, которые из-за токсичности в настоящее время запрещены к использованию при производстве продуктов питания. Тем не менее, соединения этой группы в связи с низкой стоимостью и доступностью часто применяют, чтобы придать продовольственным изделиям интенсивную красную окраску. Это обуславливает необходимость создания эффективных аналитических средств для массового и производительного скринингового контроля данных веществ.

Разработаны иммуноферментный и иммунохроматографический методы определения содержания Судана I в пищевых продуктах, обеспечивающие возможность количественного и качественного контроля данного аналита. Методика иммуноферментного определения Судана I, реализуемая в кинетическом режиме, характеризуется пределом обнаружения 0.13 нг/мл и диапазоном определяемых концентраций 0.24–2.32 нг/мл. Продолжительность тестирования – 50 мин. Методика апробирована для контроля Судана I в экстрактах пищевых продуктов: томатная паста, соус чили и специи (карри, куркума, чили, белый и черный перец, кайенский перец). Показана корреляция результатов, получаемых иммуноферментным методом и методом ВЭЖХ.

Разработанный иммунохроматографический метод характеризуется пределом обнаружения 2.5 нг/мл и диапазоном определяемых концентраций 13–240 нг/мл. Продолжительность тестирования – 15 мин; методика может быть реализована во внелабораторных условиях. Показана эффективность иммунохроматографического тестирования сильноокрашенных специй (карри, куркума) и морепродуктов (красная икра, рыба, мидии).

Благодаря высокой производительности разработанные методики перспективны для скринингового контроля Судана I в продуктах питания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 14-03-00753\_a.



## РАЗРАБОТКА ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ИММУНОАНАЛИЗА РАКТОПАМИНА

**Зверева Е.А.<sup>а</sup>, Шпакова Н.А.<sup>а</sup>, Жердев А.В.<sup>а</sup>, Еремин С.А.<sup>б</sup>, Дзантиев Б.Б.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>*Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр*

*«Фундаментальные основы биотехнологии» РАН,*

*119071, Москва, Ленинский проспект, 33, e-mail: zverevaea@yandex.ru*

<sup>б</sup>*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,*

*119991, Москва, Ленинские горы, 1-11*

В современном обществе большое значение уделяется обеспечению безопасности продуктов питания, подтверждению отсутствия в них био- и антропогенных токсичных загрязнителей. Бета-агонисты (рактопамин и другие соединения) используются в качестве кормовых добавок в животноводстве с целью увеличения мышечной массы животных. Однако неконтролируемое поступление рактопamina в организм человека с мясными продуктами может приводить к нарушениям обмена веществ, рискам сердечно-сосудистых заболеваний. Это обуславливает необходимость эффективных средств для массового и производительного тестирования.

Разработан поляризационный флуоресцентный иммуноанализ (ПФИА) рактопamina. Синтезированы конъюгаты рактопamina с различными флуоресцентными маркерами, оптимизированы условия проведения конкурентного взаимодействия моноклональных антител против рактопamina с аналитом в тестируемой пробе и конъюгатом.

Разработанный ПФИА характеризуется пределом обнаружения 1.5 нг/мл и диапазоном определяемых концентраций 3-60 нг/мл, что удовлетворяет требованиям санитарно-гигиенического контроля. Продолжительность тестирования – 10 мин. Показана возможность использования разработанного ПФИА для тестирования мясных продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (Соглашение о предоставлении субсидии от 11.11.2015 г. № 14.616.21.0061, уникальный идентификатор RFMEFI61615X0061).

## **АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ СО СЛОЖНОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДУГОВОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПО МЕТОДУ СУХОГО ОСТАТКА**

**Зверьков Н.А., Савинов С.С., Дробышев А.И.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, e-mail: s.s.savinov@spbu.ru*

Использование жидких полимерных материалов со сложной органической матрицей в различных отраслях промышленности чрезвычайно распространено. Технологические свойства таких объектов зачастую зависят от их микроэлементного состава. Контроль содержания тяжелых металлов важен с экологической точки зрения (при использовании полимерных коагулянтов и флокулянтов в очистке сточных вод). Применение таких материалов в медицинских целях также требует анализа на содержание в них токсичных металлов.

Наличие сложной органической матрицы в подобных объектах затрудняет химический анализ и оказывает первостепенное влияние на ход определения концентраций элементов. Применение масс-спектральных и оптических спектральных (АЭС и ААС) методов анализа подразумевает трудоемкую пробоподготовку, занимающую большую часть исследования и, как правило, являющуюся основным источником погрешностей. Поэтому разработка методик, упрощающих данную процедуру, является актуальной задачей в современной аналитической химии.

В данной работе за основу была взята методика атомно-эмиссионного цифрового спектрографического анализа с возбуждением спектра сухого остатка жидких проб в дуге переменного тока. Достоинством данного метода является возможность прямого анализа биологических жидкостей, избегая стадии пробоподготовки и используя в качестве стандартов водные растворы солей элементов. Таким образом, целью данной работы является исследование возможности использования указанной методики для проб с органической основой с целью определения их элементного состава в единых условиях. В докладе рассматриваются способы нивелирования матричного влияния с использованием различных приемов подготовки образцов. В работе также приводятся результаты определения микроэлементного состава серии реальных образцов со сложной органической природой.

При выполнении исследований использовалось оборудование Ресурсного образовательного центра по направлению химия Научного парка СПбГУ.

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ «ЭЛЕКТРОННЫЙ ЯЗЫК»  
НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДАМИ  
СТЕКЛОУГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА  
ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ИНСУЛИНОВ**

**Зильберг Р.А., Яркаяева Ю.А., Максютова Э.И., Сидельников А.В., Майстренко В.Н.**

*Башкирский государственный университет,  
450074, Уфа, 3. Валиди, 32, e-mail: zilbergra@yandex.ru*

Инсулин – важнейший полипептидный гормон, контролирующий уровень глюкозы в крови. В настоящее время особое внимание уделяется разработке экспрессных и высокочувствительных способов определения инсулина в биологических жидкостях и фармацевтических препаратах. Обычно для определения инсулина используют иммуно-, радиоиммуноанализ, хроматографию и спектральные методы анализа. Известны также электрохимические методы определения инсулина<sup>1,2</sup>. Электрохимические методы характеризуются высокой чувствительностью и селективностью, простотой инструментального оформления, умеренной стоимостью, портативностью. Нами разработана методика вольтамперометрического определения инсулина на модифицированном полиарилентфалидами стеклоуглеродном электроде. Зависимость аналитического сигнала от концентрации инсулина линейна в диапазоне ( $10^{-7} - 10^{-6}$  М) с пределами обнаружения  $(2.53 - 7.08) \times 10^{-8}$  М. Применение предложенных сенсоров в вольтамперометрической системе типа «электронный язык», с последующей хеометрической обработкой данных (МГК и SIMCA - классификация) позволяет идентифицировать инсулиновые препараты (Левемир, Новорапид Флекспен, Лантус, Апидра, Новорапид Пенфил, Биосулин Р) с вероятностью не менее 90%. Вольтамперометрический «электронный язык» на основе модифицированного полиарилентфалидами стеклоуглеродного электрода можно использовать для контроля качества фармацевтических препаратов и для определения инсулина в биологических растворах.

***Литература***

1. Maogen Zhang, Conor Mullens, and Waldemar Gorski // Anal. Chem. 2005, 77, p. 6396-6401.
2. Joseph Wang, Tanin Tangkuaram, Suchera Loyprasert, et al. // Analytica Chimica Acta, 2007, Volume 581, Issue 1, 2 January, Pages 1-6.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты 14-03-97067-р\_поволжье\_а и 15-03-01388-а.

## **ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУТИНА И КВЕРЦЕТИНА НА ПАВ-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ**

**Зиятдинова Г.К., Зиганшина Э.Р., Захарова С.П., Будников Г.К.**

*Казанский федеральный университет,  
420008, Казань, Кремлевская, 18, e-mail: Ziyatdinovag@mail.ru*

Кверцетин и рутин являются важными природными фенольными антиоксидантами, предотвращающими развитие окислительного стресса в биологических системах. Однако антиоксиданты этого класса при высоких концентрациях могут проявлять прооксидантные свойства. Поэтому необходим контроль содержания кверцетина и рутина в биообъектах, что требует разработки способов их определения. Учитывая электрохимическую активность этих соединений, для решения задачи логично использовать вольтамперометрию на химически модифицированных электродах, обеспечивающих высокие аналитические и операционные характеристики определения аналитов. Среди модификаторов можно выделить ПАВ, позволяющие управлять чувствительностью и селективностью вольтамперометрического отклика.

Изучено вольтамперометрическое поведение кверцетина и рутина на стеклоглеродном электроде, модифицированном наночастицами  $\text{CeO}_2$  и ПАВ различной природы. Наилучшие вольтамперные характеристики получены на электроде, модифицированном наночастицами  $\text{CeO}_2$ , диспергированными в анионном ПАВ (10 мкМ додецилсульфате натрия). По данным электрохимических исследований установлено, что кверцетин и рутин окисляются с участием двух электронов и двух протонов с образованием о-хинонового фрагмента в кольце В.

Для количественного определения кверцетина и рутина использовали метод дифференциально-импульсной вольтамперометрии. Найдены рабочие условия получения отклика электрода. Диапазоны определяемых содержаний составляют 0.010-1.00 и 1.00-250 мкМ для кверцетина и 0.10-50 мкМ для рутина с пределами обнаружения 2.9 и 28 нМ, соответственно. Полученные характеристики превосходят описанные ранее для других химических модифицированных электродов. Подход апробирован на модельных системах.

Разработанные способы определения кверцетина и рутина на  $\text{CeO}_2$ -ПАВ-модифицированном электроде характеризуются простотой, надежностью получаемых результатов и могут быть применены в дальнейшем для анализа лекарственного растительного сырья и пищевых продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-00150-мол\_а.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛА И КОБАЛЬТА В ТОНКОМ СЛОЕ Zn,Al- И Mg,Al-СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

**Ишмеева Э.М., Перфильева Ю.А., Севастьянова Е.В., Петрова Ю.Ю.**

*Сургутский государственный университет,  
628412, Сургут, проспект Ленина, 1, email: ishmeeva.e@mail.ru*

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ), также известные как гидроталькитоподобные материалы, относят к классу двумерных анионных глин, имеющих слоистую структуру типа брусита. Научный интерес к ним в последнее десятилетие связан с возможностью их целенаправленного модифицирования, поскольку состав катионов в гидроксидных слоях и анионов в межслоевом пространстве можно варьировать в широких пределах, что позволяет регулировать основные характеристики СДГ как «умных» сорбентов с заданными свойствами не только для сорбционного извлечения и концентрирования, но и для определения и деградации сорбатов непосредственно в фазе сорбента.

В данной работе были синтезированы Zn,Al- и Mg,Al-СДГ в хлоридной, нитратной и карбонатной формах методом соосаждения из соответствующих солей при pH 8-9. Полученные образцы характеризовали методами рентгено-фазового анализа и ИК-спектроскопии. Для реализации сорбционно-каталитического метода с использованием в качестве носителя для проведения индикаторных реакций Zn,Al- и Mg,Al-СДГ были получены тонкие слои путем нанесения суспензии СДГ в воде на предметные стекла и ее высушивании на воздухе, а также выбраны в качестве индикаторных реакции окисления малахитового зеленого периодатом калия для определения фенола и ализарина пероксидом водорода для определения кобальта. Максимальный ингибирующий эффект фенола и каталитический эффект кобальта(II) в выбранных реакциях наблюдали на Zn,Al-Cl и Mg,Al-CO<sub>3</sub> СДГ.

Разработаны методики сорбционно-каталитического определения фенола в тонком слое Zn,Al-Cl СДГ в диапазоне концентраций  $1.0 \cdot 10^{-4}$ – $5.0 \cdot 10^{-2}$  г/л и кобальта(II) в тонком слое Mg,Al-CO<sub>3</sub> СДГ в диапазоне  $1.0 \cdot 10^{-4}$ –1.0 мг/л. Существенным недостатком полученных методик является их недостаточная селективность, так как другие фенолы (гидрохинон, резорцин, нафтолы) и металлы (кадмий(II), медь(II), железо(III), никель(II) и др.) мешают определению аналитов.

Методика с Zn,Al-Cl СДГ была апробирована для определения суммы фенолов в сточной воде. Кроме того, было показано, что фенол фотодеградирует в тонком слое Zn,Al-Cl СДГ после облучения ближним УФ.

**СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С ТЕРМИНАЛЬНЫМИ  
ОЛИГОСАХАРИДНЫМИ ГРУППАМИ – ХИРАЛЬНЫЕ СЕЛЕКТОРЫ  
ДЛЯ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ  $\beta$  – БЛОКАТОРОВ И  
АМИНОКИСЛОТ МЕТОДАМИ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ (ВЭТСХ)  
И КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА (КЭ)**

**Капизова Д.А., Дзема Д.В., Карцова Л.А.**

*Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии,  
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский проспект, 26,  
e-mail: kapidiana@yandex.ru*

В работе выявлена возможность применения сверхразветвленных полимеров (СРП) в качестве хиральных селекторов при хроматографическом (ВЭТСХ) и электрофоретическом (КЭ) разделении энантиомеров  $\beta$ -блокаторов (пропранолол, карведилол и соталол) и аминокислот (триптофан, тирозин).

Исследуемые полимеры состоят из полиэтилениминового ядра (PEI) и привитых олигосахаридных фрагментов (OS): *мальтозы, лактозы, мальтотриозы*. Они отличаются массой ядра (5 и 25 кДа) и степенью модификации олигосахаридами (структура А 77 %, В 32 % и С 16%).

Методом ВЭТСХ выявлено влияние природы терминальных групп полимера и степени функционализации на факторы энантиоселективности. На примере пропранолола установлено, что полимер с большей степенью замещенностью олигосахаридами (структура А) обеспечивает достижение более высоких факторов энантиоселективности ( $\alpha \sim 18$ ), чему также способствует введение в состав стационарной фазы дендритных полимеров с мальтозной оболочкой, по сравнению с лактозой. Разделение энантиомеров карведилола достигается лишь при совместном присутствии двух хиральных селекторов: СРП и L-Pro в элюенте ( $\alpha \sim 6,4$ ). Достижимые значения энантиоселективности (вплоть до  $\alpha \sim 30$ ) делают разработанную методику пригодной для экспрессного аналитического контроля энантиочистоты фармпрепаратов, а также позволяют применять ее для препаративного разделения  $\beta$ -блокаторов.

Разделение энантиомеров этих аналитов в условиях лигандообменного капиллярного электрофореза (в фоновом электролите комплексы PEI-OS –  $\text{Cu}^{2+}$ ) оказалось наиболее эффективным при разделении энантиомеров триптофана в щелочной среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-00735-а и 16-03-00791-а. Эксперимент проводился на оборудовании образовательного ресурсного центра СПбГУ по направлению химия.

## **ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМФЕНАКА ВО ВЛАГЕ ПЕРЕДНЕЙ КАМЕРЫ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ПОСЛЕОПЕРАЦИОННОГО ЛЕЧЕНИЯ ОФТАЛЬМОЛОГИЧЕСКИХ БОЛЬНЫХ**

**Карцова Л.А.<sup>а</sup>, Бессонова Е.А.<sup>а</sup>, Сомова В.<sup>а</sup>, Томилова А.В.<sup>б</sup>, Немсицверидзе М.Н.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>*Санкт-Петербургский государственный Университет, Институт химии,  
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7-9, e-mail: kartsova@gmail.com*

<sup>б</sup>*Санкт-Петербургский филиал ФГАУ "МНТК "Микрохирургия глаза"  
им. акад. С.Н. Федорова" Минздрава России,  
192283, Санкт-Петербург, Ярослава Гашека, 21*

Одна из проблем после факоэмульсификации и других офтальмохирургических вмешательств — это послеоперационное воспаление. Применение нестероидных противовоспалительных препаратов (НПВП) позволяет сделать их безопаснее и пролонгировать гипотензивный эффект за счет контроля за воспалительными реакциями. Недавно для коммерческого использования в России были зарегистрированы несколько новых офтальмологических НПВП.

Цель данного исследования — изучение роли 0,09% офтальмологического раствора бромфенака (зарегистрированный в России компанией *SentissБроксинак*<sup>®</sup> (бромфенак 0,09%)) для лечения глазного воспаления и боли после операции по удалению катаракты. Важным преимуществом бромфенака по сравнению с другими НПВП является увеличение липофильности молекулы и улучшение проникновения в ткани глаза благодаря наличию атома брома в молекуле вещества, что приводит к усилению ингибирования фермента циклооксигеназы (ЦОГ2) и увеличению противовоспалительного и анальгезирующего эффектов.

В работе предложена высокочувствительная методика одновременного определения бромфенака и сопутствующих лекарственных препаратов (антибиотики левофлоксацин и моксифлоксацин, НПВП диклофенак, мидримакс) во влаге передней камеры методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС/МС) с электроспрей ионизацией. Показано, что лекарственные препараты, используемые для предоперационной подготовки пациента, не мешают определению бромфенака. Предел обнаружения бромфенака 2 нг/мл. Проведены фармакокинетические исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-00735-а и 16-03-00791-а. Выражаем благодарность Ресурсному центру МАСВ Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ Mg,Al- и Mg,Fe(III)-СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ И ОЧИСТКЕ ВОДЫ**

**Клепикова О.Ю., Булатова Е.В., Маханова М.И., Бунакова К.С.,  
Севастьянова Е.В., Петрова Ю.Ю.**

*Сургутский государственный университет,  
628400, Сургут, Ленина, 1, e-mail: cats086@yandex.ru*

В последние десятилетия актуальной задачей химии является создание функциональных наноструктурированных материалов с заданными характеристиками. В качестве таких материалов могут выступать слоистые двойные гидроксиды (СДГ), которые обладают высокой сорбционной ёмкостью и легко подвергаются целенаправленному модифицированию. СДГ могут быть использованы в качестве сорбентов для эффективной очистки вод от тяжёлых металлов, а также в тонкослойной хроматографии (ТСХ) для анализа металлов в следовых количествах в тонком слое СДГ.

В данной работе были синтезированы методом соосаждения образцы Mg,Al-СДГ (Mg:Al = 2:1) и Mg,Fe(III)-СДГ (Mg:Fe = 5:1), исследованы их состав, структура и сорбционные свойства.

Была разработана методика сорбционно-каталитического определения Cu(II) в тонком слое Mg,Al-СДГ. Показано, что определению Cu(II) не мешают Cd(II), Co(II), Ni(II) и Zn(II) в 100-кратном и более избытке, однако мешающее влияние оказывает Pb(II). Для повышения селективности был реализован гибридный вариант методики в сочетании с ТСХ металлов в тонком слое СДГ в водной подвижной фазе, модифицированной  $\alpha$ -аминокислотами. Была показана возможность эффективного разделения Cu(II) и Ni(II) в смеси с Zn(II), Co(II) и Cd(II).

Более перспективными сорбентами по сравнению с Mg,Al-СДГ являются Mg,Fe(III)-СДГ, так как они содержат нетоксичные ионы Fe(III). Исследованы кинетика и термодинамика процессов сорбционного концентрирования ионов Pb(II), Cu(II), Cd(II) на Mg,Fe(III)-СДГ. Показано, что при комнатной температуре сорбционное равновесие в среднем устанавливается через 20-80 мин (для исходных концентраций ~100-800 мг/л). Величины сорбционной ёмкости составили, г/г: Pb(II) – 1.34, Cd(II) – 1.38, Cu(II) – 1.46. Максимальная скорость сорбции наблюдалась для Pb(II), минимальная – для Cu(II). Основываясь на том, что на начальных этапах скорости сорбции металлов значительно различаются, можно предположить, что они будут извлекаться селективно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (программа «УМНИК», договор 0003198, УФО, Ханты-Мансийский Автономный округ – Югра) и Департамента образования и молодежной политики Ханты-Мансийского автономного округа-Югры.



## НОВЫЕ ТЕСТ-МЕТОДЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМИНОВ НА ОСНОВЕ ФОТОХРОМНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА

**Клименко Л.С., Литвинов В.А.**

*Югорский государственный университет,  
628200, Ханты-Мансийск, Чехова, 16, e-mail: L\_Klimenko@ugrasu.ru*

Разработка надежных методов обнаружения летучих аминов важна в таких областях, как мониторинг окружающей среды, контроль качества пищевых продуктов и контроль производственных процессов. В настоящее время для этой цели используют хроматографические методы, а также ферментативные методы. Наибольший интерес для обнаружения летучих аминов представляют оптические хемосенсоры в связи с простотой обработки и контроля аналитического сигнала. Применение фотохромных материалов в хемосенсорике, благодаря обратимости процессов, позволяет контролировать сенсорные функции. В данной работе представлены результаты по созданию полимерных пленок на основе фотохромных производных 1-арилоксиантрахинона и использованию их для экспресс-анализа и дифференциации различных аминов.

Сенсорные пленки мы получали нанесением на подложку слоя светочувствительной композиции, состоящей из раствора смеси полимера (поливинилацетат, полистирол) и фотохромных производных 1-арилокси-9,10-антрахинона (5% к массе полимера). Были оптимизированы условия термообработки полученных полимерных композиций (1 час при 150°C). Для включения сенсорных функций полученные пленки облучали до достижения максимальной оптической плотности фотоформы. Образующиеся в результате фотоизомеризации производные 1,10-антрахинона необычайно легко взаимодействуют с парами аминов<sup>1</sup>.

Полученные серии образцов были проверены на способность к детектированию аминов. Оказалось, что в присутствии аналита наблюдаются ярко выраженные спектральные изменения. Так, в парах алифатических первичных аминов пластинка становится фиолетовой, а ароматических – коричневой. Воздействие вторичных и третичных аминов приводит к образованию гидроксипроизводного желтого цвета. Полученные результаты показывают, что полимерные пленки с иммобилизованным фотохромным производным антрахинона могут быть использованы в качестве готовой аналитической формы для визуально-тестового селективного определения различных аминов.

### **Литература**

1. Gritsan N.P., Klimenko L.S., Leonenko Z.V., Mainagashev I.Ya., Mamatyuk V.I., Vetchinov V.P. *Tetrahedron*, 1995, **51**, 3061.

## ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ФТОРИД-ИОНОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОДАХ АТОМНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

**Кобелева К.А.,<sup>а</sup> Карелин В.А.,<sup>а</sup> Страшко А.Н.,<sup>а</sup> Дубровин А.В.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
634050, Томск, проспект Ленина, 36, e-mail: kseniya.kobeleva.95@mail.ru

<sup>б</sup>ООО НТЦ «Новые технологии», 634050, Томск, Елизаровых, 35

Надежность и безаварийность работы как тепловых (ТЭС), так и атомных электростанций (АЭС) зависит от качества очистки водного теплоносителя. Одним из основных параметров, определяющих качество теплоносителя, является концентрация хлорид ( $\text{Cl}^-$ ) ионов, которая не должна превышать значения 100 мкг/дм<sup>3</sup>, а значение 150 мкг/дм<sup>3</sup> является аварийным<sup>1</sup>. Ранее выполненные исследования<sup>2</sup> показали, что  $\text{F}^-$ -ион в 10 раз сильнее влияет на коррозию оборудования, чем  $\text{Cl}^-$ -ион.

Авторами предложен потенциометрический метод определения концентрации  $\text{F}^-$ -ионов и исследованы основные метрологические характеристики фторидселективного электрода в диапазоне  $10^{-4}$ – $10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{F}^-$ -ионов, а также изучено влияние состава и концентрации фонового электролита на характеристики электрода.

При проведении исследований установлено, что на стабильность и воспроизводимость показаний решающее влияние оказывает концентрация  $\text{OH}^-$ -ионов. Установлено, что  $\text{OH}^-$ -ионы изменяют отклик электрода, если отношение  $[\text{OH}^-]:[\text{F}^-]$  в растворе выше, чем 1:10. Поэтому выбор фонового электролита – одна из главных задач при разработке потенциометрического метода анализа.

Найдены условия, при которых фторидселективный электрод в диапазоне концентраций  $\text{F}^-$ -ионов  $10^{-4}$ – $10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup> имеет удовлетворительные метрологические характеристики, а потенциометрический метод может быть использован для определения микроконцентраций  $\text{F}^-$ -ионов в технологических водах атомных электростанций.

### **Литература**

1. Карелин В.А., Деркасова В.Г., Микуцкая Е.Н. *Журнал аналитической химии*, 2003, **58**, № 10, 1056–1063.
2. Карелин В.А., Баженова Я.Е., Дубровин А.В. *Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: сборник материалов V Всероссийской конференции с международным участием*, Чебоксары: Перас, 2015, 107–108.

## ОКСИТЕРМОГРАФИЯ КАК МЕТОД ИДЕНТИФИКАЦИИ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ТОРФА

**Козлова В.А.,<sup>а,б</sup> Михайлова А.В.,<sup>а</sup> Зуев Б.К.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,  
119991, Москва, Косыгина, 19, e-mail: viktoria29-05@mail.ru

<sup>б</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
125047, Москва, Миусская площадь, 9

Торф характеризуется высоким содержанием органического вещества (ОВ) неоднородного и грубодисперсного по составу, особенно при низкой степени разложения торфа. Однако известные методы, разработанные для изучения органического вещества минеральных почв, непригодны для исследования подобного рода объекта и требуют соответствующих изменений. Из современных методов, на наш взгляд, наиболее перспективен для практического применения метод окситермографии<sup>1</sup>. Этот метод не требует больших количеств анализируемого вещества, дополнительных реагентов, прост в исполнении и при расшифровке окситермограмм, экономичен и характеризуется экспрессностью и наглядностью. Отличительной особенностью метода является наличие характерных термоокислительных спектров соответствующих определяемым веществам, на чем и основана возможность их идентификации. Для исследований выбран мох верховых болот и торф различного типа: верховой, низинный, переходный, а также пиролизный после пожара. Физико-химические показатели некоторых образцов приведены в таблице. В работе выбраны оптимальные режимы получения и регистрации спектра. Показано, что мох сгорает с образованием одной узкой полосы ("вспышка"). Спектры же торфов различаются в зависимости от фракций ОВ.

**Таблица 1.** Физико-химические показатели торфа (образцы 2011 г.)

| Показатель         | Радовицкий Мох |              | Галицкий Мох |         |
|--------------------|----------------|--------------|--------------|---------|
|                    | природный торф | горелый торф | природный    | горелый |
| Глубина отбора, м  | 0.3            | 0.12         | 0.5          | 0.15    |
| Влажность гигр., % | 55.6           | 7.1          | 70.3         | 2.7     |
| Зольность, %       | 3.8            | 76.5         | 9.3          | 49.1    |
| Содержание ОВ, %   | 96.2           | 23.5         | 90.7         | 50.9    |

### Литература

1. Зуев Б.К., Моржухина С.В., Сараева А.Е. *Вестник Международного университета природы, общества и человека Дубна*, 2014, **30**, 34.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-05-00555.

## **ХРОМАТО-ДЕСОРБЦИОННЫЕ МИКРОСИСТЕМЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ *n*-ПЕНТАНА В ВЫДЫХАЕМОМ ВОЗДУХЕ**

**Колесниченко И.Н., Платонов И.А., Новикова Е.А.**

*Самарский государственный аэрокосмический университет  
имени академика С. П. Королёва (национальный исследовательский университет),  
443086, Самара, Московское шоссе, 34, e-mail: irniks@mail.ru*

Согласно официальной статистике Всемирной организации здравоохранения сердечно-сосудистые заболевания входят в список 10 ведущих причин смерти в мире, поэтому ранняя диагностика и определение факторов риска развития функциональных нарушений является актуальной задачей. В связи с этим, перспективным направлением является неинвазивная диагностика состояния здоровья по составу выдыхаемого воздуха. Известно, что эндогенный *n*-пентан, который образуется в ходе перекисного окисления ненасыщенных жирных кислот, является биомаркером сердечно-сосудистых заболеваний.

Целью работы являлось изучение возможности использования хромато-десорбционных микросистем (ХДМС) для получения градуировочных газовых смесей *n*-пентана при количественном определении биомаркеров в выдыхаемом воздухе. Разработаны, экспериментально изучены и апробированы опытные образцы ХДМС инъекционного типа (25мм×0,5мм). При дискретном дозировании газовой смеси ресурс работы составляет не менее 8 циклов при стандартном отклонении  $\delta=15\%$ . Важным достоинством предложенного способа является возможность построения многоточечных калибровок, посредством изменения температуры десорбции. Сравнительная оценка точности количественного определения *n*-пентана, осуществленного с использованием разработанных методов и устройств показала 15% преимущество по сравнению со стандартными методами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, в рамках государственного задания на выполнение работ, Проект 608.

## ПРИМЕНЕНИЕ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ АНАЛИТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

**Колобова Е.А., Карцова Л.А., Бессонова Е.А.**

*Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7-9, e-mail: ekatderyabina@mail.ru*

Ионные жидкости находят широкое применение в методах разделения и концентрирования, благодаря своим уникальным свойствам: жидкие при комнатной температуре, способны растворять аналиты различной природы и при этом сами хорошо растворимы в полярных и неполярных растворителях, нетоксичны.

В работе изучены возможности ИЖ на основе имидазола в качестве динамических покрытий для разделения гидрофильных (аминокислоты и биогенные амины) и гидрофобных аналитов (стероидных гормонов) в условиях капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) и мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ).

Исследовано влияние ИЖ  $C_{12}MImCl$  и  $C_{16}MImCl$  в качестве компонентов фонового электролита на миграционные характеристики аналитов в КЭ. Показано, что введение указанных ИЖ в состав фонового электролита приводит к динамической модификации стенок кварцевого капилляра, в результате увеличивается эффективность при разделении основных аналитов в условиях КЗЭ и селективность разделения в режиме МЭКХ. Установлено, что при концентрации  $C_{16}MImCl$  выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ), ИЖ выполняет роль псевдостационарной фазы, способствуя селективному разделению гидрофобных стероидных гормонов.

Выявлены возможности хиральных аминокислотных ИЖ  $[C_4MIm][L-Pro]$ ,  $[C_8MIm][L-Pro]$  и  $[C_{12}MIm][L-Pro]$  при разделении энантиомеров аминокислот и  $\beta$ -блокаторов в условиях капиллярного электрофореза.

Наибольшая эффективность ( $R_s=5.2$ ) при разделении энантиомеров аминокислот достигается в случае ИЖ  $[C_4MIm][L-Pro]$  с использованием принципа лигандного обмена.

Обнаружен синергетический эффект при одновременном введении сульфо- $\beta$ -циклодекстрина и хиральных ИЖ в фоновый электролит. В результате достигнуто разделение энантиомеров пропранолола и карведилола ( $R_s=0,8$  и  $R_s=1,6$  соответственно).

Работа выполнена при финансовой поддержки РФФИ, проект 14-03-00735-а и 16-03-00791-а. Выражаем благодарность Ресурсному образовательному центру по направлению химия Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.

## **ПРИМЕНЕНИЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛА В НЕВОДНОМ КАПИЛЛЯРНОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗЕ**

**Колобова Е.А., Кравченко А.В., Карцова Л.А., Бессонова Е.А.**

*Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7/9,  
e-mail: ekatderyabina@mail.ru*

В последние годы отмечен активный интерес к применению неводных сред в капиллярном электрофорезе. Неводный капиллярный электрофорез (НВКЭ), основанный на применении в качестве фонового электролита растворов чистых органических растворителей или их смесей, обладает рядом преимуществ: возможность контроля селективности разделения, лучшая растворимость нейтральных и гидрофобных аналитов и низкие значения электрофоретических токов.

Изменение растворителя или природы электролитной добавки позволяет легко управлять селективностью разделения, зависящей от собственной электрофоретической подвижности аналитов, силы и направления электроосмотического потока.

Данная работа посвящена выявлению возможностей ионных жидкостей (ИЖ) на основе имидазола ( $C_6MImNTf_2$ ,  $C_6MImBF_4$ ,  $C_8MImBF_4$ ,  $C_{16}MImCl$ , 0-50 mM) в качестве модификаторов электрофоретических систем в условиях неводного капиллярного электрофореза для определения гидрофобных аналитов (стероидных гормонов и жирорастворимых витаминов), а также при on-line концентрировании (стэкинг с усилением поля, стэкинг с пробкой органического растворителя).

Работа выполнялась на системе капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ-105М» со спектрофотометрическим детектированием.

Изучено влияние состава фонового электролита (природа органического растворителя, значение pH, концентрация и природа буферных электролитов), длины алкильного радикала и вида аниона ИЖ, концентрации ИЖ на селективность разделения и эффективность при определении жирорастворимых витаминов и стероидных гормонов.

Показано, что увеличение концентраций ИЖ в составе фонового электролита приводило к постепенному ослаблению ЭОП, а затем к его обращению, что позволило достичь селективного разделения аналитов с одновременным участием  $C_8MImBF_4$  и  $C_{16}MImCl$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-00735-а и 16-03-00791-а. Выражаем благодарность Ресурсному образовательному центру по направлению химия Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.

## **ДУГОВОЙ ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СИГАРЕТНОГО ТАБАКА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИЕЙ ПРОБ**

**Кононов А.С., Савинов С.С., Дробышев А.И.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, e-mail: s.s.savinov@spbu.ru*

Курение табака занимает первое место в мире среди предотвратимых причин смертности, однако от 3,5 до 5,4 миллионов человек ежегодно умирают в результате проблем со здоровьем, вызванных курением. Большинство людей знает, какой урон здоровью наносит основные составляющие табака – никотин и смолы. Но помимо них в табаке содержатся и тяжелые металлы, которые при курении в виде аэрозольных частиц в составе табачного дыма непосредственно попадают в легкие, принося непоправимый вред здоровью. Поскольку табачный дым при курении непосредственно контактирует с легкими, указанные элементы легко проникают в организм человека. Таким образом, определение тяжелых металлов в сигаретном табаке является актуальной проблемой современной токсикологии.

Такие высокочувствительные и наиболее часто используемые методы как ААСА или АЭСА требуют пробоподготовки, включающей минерализацию образцов. При этом в литературе встречается большое число существенно различных (по продолжительности, используемым реагентам и оборудованию) способов проведения данной стадии. Целью данной работы является экспериментальное сравнение различных методик мокрой минерализации образцов табака, выбор наиболее предпочтительной из них и ее последующая оптимизация с целью определения в получаемых минерализатах тяжелых металлов и других элементов. Проведена идентификация примесного элементного состава табака, а также оценка содержания обнаруженных элементов. Для этих целей была использована методика дугового атомно-эмиссионного цифрового спектрографического анализа жидких проб, разработанная ранее в нашей лаборатории и успешно зарекомендовавшая себя в анализе биологических жидкостей.

Часть исследований была выполнена с использованием оборудования Ресурсного образовательного центра по направлению химия Санкт-Петербургского государственного университета.

## **МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ С ФОТОИОНИЗАЦИЕЙ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ – НОВЫЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ПРИРОДНОГО ЛИГНИНА**

**Косяков Д.С.<sup>а</sup>, Ульяновский Н.В.<sup>а</sup>, Аникеенко Е.А.<sup>а</sup>, Горбова Н.С.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
163002, Архангельск, наб. Северной Двины, 17, e-mail: d.kosyakov@narfu.ru*

<sup>б</sup>*Институт экологических проблем Севера УрО РАН,  
163002, Архангельск, наб. Северной Двины, 23*

Лигнин является вторым по распространенности биополимером в природе и рассматривается как перспективный источник широкого круга ценных ароматических соединений. Несмотря на это, структура лигнина до сих пор является предметом дискуссий.

Наиболее перспективным методом структурных исследований лигнина, лежащим в основе нового научного направления – лигномики, является масс-спектрометрия высокого разрешения, позволяющая исследовать наиболее сложные объекты, состоящие из сотен и тысяч компонентов.

В представленном исследовании обосновано применение метода фотоионизации при атмосферном давлении в режиме генерации отрицательных ионов для получения высококачественных масс-спектров препаратов лигнинов древесных растений. Изучен механизм фотоионизации биополимера, рассмотрено влияние на эффективность ионизации различных факторов (природа растворителя и допанта, скорость потока раствора образца, вводимого в источник ионов, температура и пр.). Показано, что наилучшие результаты достигаются с использованием ацетона как в качестве растворителя образца, так и допанта.

Проведен анализ получаемых масс-спектров на основе расчета элементных составов детектируемых олигомеров лигнина и их визуализации в координатах ван Кревелена.

Установлено, что применение масс-спектрометрии высокого разрешения с использованием орбитальной ионной ловушки в сочетании с фотоионизацией позволяет регистрировать в масс-спектре хвойного лигнина порядка двух тысяч пиков депротонированных молекул олигомеров, которые могут быть объединены в четыре основные группы: типичные олиголигнолы, структуры на основе гваяцилглицерина, лигноуглеводные комплексы и конденсированные полиароматические соединения, образующиеся в результате фрагментации макромолекул в источнике ионов.



## НОВЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИСАДКИ МОНОМЕТИЛАНИЛИНА В УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВАХ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

**Кузнецова О.Ю., Балак Г.М., Приваленко А.Н., Орешенков А.В.**

*25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России,  
121467, Москва, Молодогвардейская, 10, e-mail: 25gosniihim@mil.ru*

В настоящее время в качестве эффективной антидетонационной присадки к автомобильным бензинам (АБ) широко используется монометиланилин (ММА) (основное вещество – N-метиланилин). Запрет на его вовлечение в состав АБ экологического класса 5, с одной стороны, и невысокие чувствительность и селективность определения ММА известными газохроматографическими и тест-методами, с другой, обуславливают актуальность разработки альтернативных методов анализа.

Представленный в докладе новый экспресс-метод определения ММА в углеводородных топливах – автомобильном и авиационном бензине, дизельном топливе и топливе для реактивных двигателей – основан на использовании принципов тонкослойной хроматографии (ТСХ). Осуществление при этом отделения ММА как аналита от остальных компонентов пробы обуславливает высокую селективность его определения. Хроматографирование проводят восходящим потоком элюента состава гептан : ацетон (10 : 1) на пластине с сорбентом силикагель с размерами частиц от 60 до 1700 Å с флуоресцентным индикатором. Полученную хроматограмму проявляют в ультрафиолетовом свете с длиной волны 254 нм без или с предварительной обработкой пластины парами иода либо в видимом свете после обработки парами иода, раствором тетрахлор-1,4-бензохинона (хлоранила), перманганата калия и концентрированной серной кислотой. О присутствии ММА в топливе судят по наличию на хроматограмме имеющего окраску фиолетового цвета при наблюдении в ультрафиолетовом свете и коричневого/сиреневого цвета – при наблюдении в видимом свете пятна, значение величины  $R_f$  которого составляет  $0,38 \pm 0,05$ . Количественное определение содержания ММА в топливах проводят по градуировочному графику зависимости определяемых с использованием компьютерной программы GIMP 2.8 величин площади прямоугольных сегментов, в которые вписаны изображения пятен ММА, от концентрации ММА в градуировочных растворах, приготовляемых на основе не содержащих ММА образцов топлива. Минимальная определяемая концентрация ММА составляет от 0,001 до 0,005 % об. в зависимости от способа проявления хроматограмм. Сходимость результатов определения не превышает 10 % отн.

## ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА В ВОДЕ И АЛЮМОСИЛИКАТНОМ РЕАГЕНТЕ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ МЕТОДОМ МЁССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Курчатов И.М.,<sup>а</sup> Лагунцов Н.И.,<sup>а</sup> Саломасов В.А.,<sup>а</sup> Феклистов Д.Ю.,<sup>б</sup> Филиппов В.П.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ОАО «Аквасервис», 115409, Москва, Каширское шоссе, 31, e-mail: [aquaserv@mail.ru](mailto:aquaserv@mail.ru)

<sup>б</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,  
115409, Москва, Каширское шоссе, 31, e-mail: [vladsalomasov@yandex.ru](mailto:vladsalomasov@yandex.ru)

На базе известного реагента АКФК создан новый алюмосиликатный реагент для очистки воды. Реагент синтезирован путем смешивания концентрата нефелина и концентрированной серной кислоты. Методом Мёссбауэровской спектроскопии определено валентное состояние железа в реагенте, воде и продуктах реакции после добавления реагента в загрязненную воду. На примере взаимодействия алюмосиликатного реагента с растворенным железом в водах артезианских скважин показано присутствие суперпарамагнитных наночастиц железа при температуре кипения жидкого азота. Анализ спектров реагента показывает, что железо находится в трехвалентном состоянии ( $\approx 86\%$ ) с  $IS=0.34\pm 0.02$  мм/с,  $QS=0.78\pm 0.02$  мм/с и  $QS=0.78\pm 0.02$  мм/с. До взаимодействия железо находилось в двухвалентном состоянии.

Работа сделана при поддержке Министерства образования и науки, соглашение 14.575.21.0086 от 20 октября 2014 года. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI57514X0086.

## **ВОЗМОЖНОСТИ ОЦИФРОВКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ ПО ОТКЛИКАМ МАССИВА ПЬЕЗОСЕНСОРОВ**

**Кучменко Т.А.<sup>а</sup> Порядина Д.А.<sup>б</sup>**

*<sup>а</sup>Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
396000 Воронеж, проспект Революции, 19*

*<sup>б</sup>Военная академия Ракетных войск стратегического назначения  
им. Петра Великого Министерства Обороны РФ,  
142210, Серпухов, Бригадная, 17, e-mail: sibilda1@yandex.ru, tak1907@mail.ru*

Неоднозначность интерпретации стандартных показателей качества пищевых систем приводит к необходимости поиска новой аналитической информации. Применение анализатора газов с искусственным интеллектом на основе химических сенсоров позволяет детально оценить состав газовой фазы над сложными пробами. Актуальной является задача установления корреляции стандартных показателей качества и аналитической информацией новых приборов. Цель работы: оценить возможность применения массива пьезосенсоров анализатора газов «МАГ-8» (РФ) для оцифровки стандартных показателей качества пищевых систем.

В работе применяли массив пьезосенсоров, настроенный на детектирование газов маркеров состояния пищевых объектов (деструкция, пороки хранения, сырья, нарушение технологии производства). Для модификации электродов пьезокварцевых резонаторов выбраны стандартные хроматографические фазы, специфические сорбенты, МУНТ.

В качестве объектов исследования выбраны пищевые продукты из животного (мясные изделия, молоко питьевое пастеризованное, рыба) и растительного сырья (ржанные и ржано-пшеничные хлебобулочные изделия, сахарные и пастильные кондитерские изделия).

Установлена корреляция аналитической информации массива сенсоров и стандартных показателей качества: влажность, кислотность молока, мясных и хлебобулочных изделий; количество азотосодержащих соединений, «специи» и «копченый» дескрипторы при дегустационной оценке мясных изделий, рыбы; выраженность запаха при дегустационной оценке, для кондитерских – содержание искусственных ароматизаторов; отрицательные дескрипторы «посторонний», «другой» при дегустации пороки сырья, нарушение технологии производства молока, мясных и хлебобулочных изделий. Разработаны общие принципы описания состояния и качества пищевых систем по результатам пьезокварцевого микровзвешивания паров в равновесной газовой фазе над ними с применением 8-ми разнохарактерных сенсоров.

## **СЕЛЕКТИВНОЕ ДЕЙСТВИЕ ОЛИГОПЕПТИДОВ ГЛИЦИНА НА ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ЭДТА**

**Лебедева Е.Л., Немчинова Д.А., Неудачина Л.К.**

*Уральский федеральный университет,  
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: ElenaLebedeva@urfu.ru*

Совместное определение ионов металлов в виде их комплексов методом капиллярного зонного электрофореза часто осложняется недостаточной селективностью разделения ионов из-за близких значений их размеров и зарядов. Один из способов решения этой проблемы – поиск новых комплексообразующих реагентов, селективных к ионам определённых металлов. Другой путь заключается в использовании дополнительных химических взаимодействий с компонентами пробы или фонового электролита, приводящих к изменению электрофоретических подвижностей ионов металлов, например, за счёт образования комплексов различной устойчивости или разной скорости реакций.

Так, ранее нами было показано, что комплексы некоторых тяжёлых металлов с ЭДТА можно разделить в присутствии диглицилглицина (ГГГ), однако механизм селективного действия трипептида остаётся неясным<sup>1</sup>. В настоящей работе при исследовании электрофоретического поведения комплексов Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Mn(II) и Pb(II) с ЭДТА установлено, что добавление ГГГ в капилляр в виде отдельной зоны приводит к уменьшению эффективных подвижностей комплексов в соответствии с устойчивостью комплекса соответствующего металла с ГГГ. Данный эффект проявляется сильнее, чем в случае добавления трипептида в состав пробы, что можно объяснить более эффективным взаимодействием ГГГ с разделяемыми ионами при их миграции через длинную зону реагента.

Исследование электрофоретического поведения тех же комплексов в присутствии циклодипептида глицина (2,5-дикетопиперазина) показало, что данный реагент, как и ГГГ, вызывает изменение эффективных подвижностей всех исследованных комплексов. Величина этого изменения зависит от природы металла и в целом оказывается меньше, чем при использовании ГГГ, что может быть связано с меньшей устойчивостью комплексов металлов с реагентом.

### ***Литература***

1. Неудачина Л.К., Лебедева Е.Л. *Аналитика и контроль*, 2014, **18**, 458.

## КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ОЛИГОПЕПТИДОВ ГЛИЦИНА

**Лебедева Е.Л., Щукина Е.П., Неудачина Л.К.**

*Уральский федеральный университет,  
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: ElenaLebedeva@urfu.ru*

Способность аминокислот и пептидов образовывать комплексы с ионами тяжёлых металлов широко используется для разделения различных органических веществ в методах капиллярного электрофореза. Нами было показано, что ди- и трипептид глицина могут служить эффективными комплекс-селекторами при разделении ионов тяжёлых металлов в виде их комплексов с ЭДТА<sup>1</sup>. В то же время механизм селективного действия реагента остаётся неясным. Можно предположить, что в разделение комплексов Ме-ЭДТА вносит вклад процесс комплексообразования ионов металлов с атомами азота пептидной цепи молекулы реагента.

Для выявления причин изменения электрофоретической подвижности комплексов Ме-ЭДТА в присутствии олигопептидов глицина необходимы сведения об устойчивости комплексов, образуемых реагентами с ионами разделяемых металлов. Имеющиеся в литературе сведения о кислотно-основных и комплексообразующих свойствах данных реагентов противоречивы и нуждаются в проверке.

Целью данной работы было исследование процессов ионизации 2,5-дикетопиперазина и диглицилглицина и взаимодействия данных реагентов с ионами Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Pb(II), Zn(II) и Cd(II) методом потенциометрического титрования при ионной силе раствора, равной 0,1 моль/дм<sup>3</sup> и температуре 25 °С. С использованием уравнения Гендерсона-Гассельбаха рассчитаны константы ионизации карбоксильных и аминогрупп реагентов. С помощью программы CLINP 2.1 рассчитаны общие константы устойчивости комплексов различного состава. Установлено, что для разных металлов в условиях анализа наиболее устойчивы комплексы состава 1:1 или 1:2 (металл:реагент), а также частично депротонированные комплексы. Рассчитаны условные константы устойчивости комплексов всех исследованных металлов и показано наличие корреляции между этими величинами и изменением электрофоретической подвижности комплексов Ме-ЭДТА в присутствии реагентов.

### ***Литература***

1. Неудачина Л.К., Лебедева Е.Л. *Аналитика и контроль*, 2014, **18**, 458.

## **КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИМАТИНИБА В ПЛАЗМЕ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ ВЭЖХ**

**Леонов К.А.<sup>а</sup>, Хазанов В.А.<sup>б</sup>, Бакибаев А.А.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050,  
Томск, проспект Ленина, 43а, e-mail: leonov\_k90@mail.ru*

<sup>б</sup>*ООО «Ифар», 634021, Томск, Елизаровых, 79/4*

Иматиниб – один из лучших противоопухолевых препаратов, относящихся к классу таргетных цитостатиков, ингибиторов протеинкиназы и применяемых при лечении меланомы и миелолейоза<sup>1</sup>. Иматиниб входит в перечни ЖНВЛП и стратегически значимых лекарственных средств, импортозамещение которых должно быть налажено согласно федеральной программе «ФАРМА-2020». Для регистрации дженерика обязательным условием является проведение исследования биоэквивалентности, с помощью которого подтверждается эффективность и безопасность оригинальному препарату. Для такого исследования важнейшим этапом является разработка и валидация аналитической методики определения лекарственного средства в плазме крови, что и являлось целью данной работы<sup>2</sup>.

Количественное определение иматиниба в плазме крови проводили на хроматографе Милихром А-02 со спектрофотометрическим детектированием при 260 нм. Для извлечения иматиниба из биологической матрицы использовали метод жидкостно-жидкостной экстракции ацетонитрилом. С помощью динамического модифицирования подвижной фазы достигали улучшения чувствительности ранее известных методик определения иматиниба в плазме крови методом ВЭЖХ с УФ-детектированием. Для подтверждения пригодности проведена валидация разработанной методики согласно требованиям ICH Q2B «Валидация аналитических методик: методология» и требованиям «Руководства по экспертизе лекарственных средств. Том 1».

### ***Литература***

1. Медведев Ю.В., Шохин И.Е., Савченко А.Ю., Ярушок Т.А. *Разработка и регистрация лекарственных средств*, 2013, **1 (2)**, 74.
2. Шохин И.Е., Раменская Г.В., Медведев Ю.В., Ярушок Т.А., Шамаль Л.Л. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2013, **2**, 220.

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ДЛЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ЧИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А., Кубрина Е.Д.

*Уральский федеральный университет,  
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: lis-dg@yandex.ru*

Рассмотрены вопросы метрологического обеспечения характеристики стандартных образцов (СО) состава чистых материалов с аттестацией по расчетно-экспериментальной процедуре, разработанных и выпущенных в Российской арбитражной лаборатории испытания материалов ядерной энергетики УрФУ. В последние годы в категории СО утвержденного типа изготовлены и внесены в Госреестр стандартный образец состава закиси-окиси урана - комплект СОУ Ч (ГСО 9559-2010), СО состава иридия - комплект СОИ-23 (ГСО 10284-2013), СО состава фторцирконата калия - комплект СО ФЦК (ГСО 10593-2015), СО состава графитового коллектора микропримесей - комплект СОГ-30. В образцах разных комплектов аттестована массовая доля от 7 до 39 элементов-примесей в диапазоне от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $1 \cdot 10^{-1}$  %. Реализуемая технология изготовления этих СО основана на введении соединений аттестуемых элементов в порошковые матрицы специальной очистки с последующей термообработкой, измельчением и гомогенизацией. Возможность расчета состава СО основана на установлении массовой доли аттестуемых элементов в реагентах-носителях и матричном материале. Для решения первой задачи разработаны, аттестованы в ФГУП УНИИМ и внесены в реестр гравиметрические, ИСП атомно-эмиссионные методики определения содержания аттестуемых элементов в исходных реактивах. Анализ основ выполнен либо по валидированным стандартизованным методикам, либо по оригинальным методикам с подтверждением правильности результатов измерений на эталоне ГВЭТ 196-1-2012. При анализе закиси-окиси урана особой чистоты проведенными исследованиями была доказана возможность снижения нижней границы определяемых содержаний (в 5-10 раз) ранее аттестованной в Росатоме ИСП - масс-спектральной (ИСП-МС) методики за счет оптимизации процедуры подготовки проб к измерениям. В связи с возможностью контроля широкого круга элементов, широким динамическим диапазоном и хорошей повторяемостью результатов аттестована ИСП-МС методика регистрации ионных токов 50 изотопов для оценивания однородности и стабильности материалов СО после их растворения или выщелачивания контролируемых компонентов.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В ХЛОРИДНЫХ СИСТЕМАХ СОДЕРЖАЩИХ ОКСИД АЛЮМИНИЯ**

**Лысенко М.В., Воинков А.Ю., Данилов Д.А., Карпов В.В.**

*Уральский федеральный университет,  
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: e-mail:daniillinad@gmail.com*

Определение содержания кислорода в металлах и сплавах является во многом решённой задачей. Промышленно выпускаются анализаторы, обеспечивающие удовлетворительную точность для необходимых уровней концентраций. Более того, активно разрабатываются методики определения кислорода в оксидной керамике.

Большинство таких приборов основано на методе восстановительного плавления образца в разогретом графитовом тигле. Выделяющийся оксид углерода (II) выносятся инертным газом из экстракционной печи и детектируется.

Проблему представляют оксиды склонные в условиях эксперимента к образованию летучих кислородосодержащих соединений. Например, оксид алюминия при карбо-термическом восстановлении образует легколетучие субоксиды, которые не успевают полностью преобразоваться в оксид углерода (II). Задача усложняется при переходе к хлоридным системам, таким как эквимольная смесь хлоридов калия и алюминия. Данная среда находит своё применение в технологиях рафинирования некоторых металлов и перспективных ядерных реакторах. Содержание кислорода в хлоралюминатном расплаве – одно из важнейших критериев правильного течения процесса.

Основными проблемами являются: относительно низкая температура возгонки хлоралюмината калия в сравнении с необходимой при анализе, образование на ряду с летучими субоксидами оксихлорида алюминия, коррозия анализатора при гидролизе хлорида алюминия на воздухе.

Ряд конструктивных изменений в печи высокотемпературной экстракции промышленной системы определения кислорода «Horiba EMGA-620» позволили получить правильные и воспроизводимые результаты при определении содержания кислорода (0,5-5 мас%) в эквимольной смеси хлоридов калия и алюминия. Известные количества кислорода вводились в виде оксида алюминия, как наиболее вероятной формой существования кислорода в технологических средах.



## ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В ТОРФЕ

**Мазняк Н.В.,<sup>а</sup> Лосев В.Н.,<sup>а</sup> Ситнер Е.Э.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Сибирский федеральный университет,  
660041, Красноярск, проспект Свободный, 79, e-mail: NMaznyak@sfu-kras.ru  
<sup>б</sup>ООО «КрасКин», 660100, Красноярск, Боткина, 61-5

Количественное определение золота в природных углеродсодержащих материалах (уголь, торф), являющихся сорбентами полифункционального действия и концентрирующими его с образованием месторождений, является сложной задачей.

Торф имеет сложный и многокомпонентный состав. Золото присутствует в органическом веществе главным образом в виде элементного и в виде хелатных и металлоорганических соединений (до 95%), что создает определенные трудности при использовании классических схем кислотного вскрытия в открытых системах, а недостаточная чувствительность определения золота спектрометрическими методами и неравномерное распределение требует использования больших навесок или предварительного концентрирования.

В настоящей работе предложена методика электротермического атомно-абсорбционного определения золота в торфе (Подсосенское и Шадринское месторождение торфа, Красноярский край), включающая микроволновое вскрытие воздушно-сухой пробы торфа в смеси  $\text{HCl}:\text{HNO}_3$  (1:3),  $\text{HF}$ ,  $\text{NaCl}$  в микроволновой печи MARS 5 (CEM Corporation), определение золота с накоплением в графитовой печи с платформой Львова и Зеемановской коррекцией фона (AAnalyst 800, PerkinElmer) на линии 242,8 нм и при температуре атомизации - 2000°C.

Оценена устойчивость растворов золота в зависимости от времени, концентрации металла, кислотности, солевого фона и пр. Показано, что присутствие азотной кислоты до 10% в анализируемом растворе предотвращает восстановление  $\text{Au}$  (III) за счет реакции диспропорционирования и существенно не влияет на процессы испарения в печи.

Результаты определения золота в образцах торфа ( $0,19 \pm 0,05$  г/т) сопоставимы с данными нейтронно-активационного определения ( $0,18 \pm 0,10$  г/т), погрешность определения последнего для всего массива данных находится в пределах 50-100%.

Разработанная методика позволяет получать правильные и воспроизводимые результаты с пределом обнаружения золота на уровне 0.01 г/т.

## **ОТДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, ХРОМА, НИКЕЛЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МИКРОКОЛИЧЕСТВ МЫШЬЯКА И СУРЬМЫ В ЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ**

**Майорова А.В., Печищева Н.В., Белозерова А.А., Боярникова Н.Г.**

*Институт металлургии УрО РАН,  
620016, Екатеринбург, Амундсена, 101, e-mail: imeturoan@mail.ru*

Разработка простой и экспрессной методики одновременного определения мышьяка и сурьмы в легированной стали представляет собой актуальную задачу. Метод ИСП-АЭС позволяет определять эти примеси одновременно, однако существуют некоторые проблемы, вызванные их низкой концентрацией, небольшим числом и малой чувствительностью эмиссионных линий, а также существенным спектральным влиянием со стороны матрицы. Для разработки ИСП-АЭС методики их определения необходимо разделение аналитов и матрицы, одним из методов является осаждение матричных компонентов.

Цель настоящей работы - исследование процесса ингибирования соосаждения мышьяка и сурьмы при отделении макроколичеств хрома, железа и никеля в виде нерастворимых соединений.

Исследования проводили на модельных растворах, имитирующих по составу пробы легированных сталей, вскрытых смесью «царской водки» и фтороводородной кислоты и содержащих, кроме аналитов, макроколичества Cr, Ni, Fe.

Поскольку pH начала осаждения гидроксидов железа и хрома довольно низки (при исходной концентрации металлов 1 М, для  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  – 1.5,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  – 4.0), то мышьяк и сурьму невозможно отделить от матрицы даже при низких значениях pH по причине их соосаждения с гидроксидами матричных компонентов.

В работе исследовано влияние количества фтороводородной кислоты на ингибирование процесса соосаждения мышьяка и сурьмы. Установлено, что при соотношении «царская водка»: фтороводородная кислота не менее чем 1:1 и pH не более 3 удастся ингибировать процесс соосаждения. Происходит разделение аналитов и матрицы, отделение железа и хрома достигает 100 %, никеля - 65 % от присутствующего изначально количества. Установлено, что остаточная концентрация никеля в растворе после его частичного отделения не мешает ИСП-АЭС определению мышьяка, сурьмы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 16-33-00317.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ АМОРФИЗУЮЩИХСЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cu – Zr – Al

**Майорова А.В., Печищева Н.В., Шуняев К.Ю.**

*Институт металлургии УрО РАН,  
620016, Екатеринбург, Амундсена, 101, e-mail: k\_shun@mail.ru*

Впервые разработана экспрессная процедура, позволяющая методом атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой из одной навески определять с требуемой точностью основные компоненты сплавов Cu-Zr-Al в узком интервале массовых содержаний, соответствующих области объемной аморфизации. В ходе разработки методики оптимизированы операционные условия спектрометра, выбраны аналитические спектральные линии (Cu II 224.700 нм, Zr II 354.262 нм, Al I 308.215 нм), метод градуировки и способ пробоподготовки – растворение в смеси HNO<sub>3</sub> и HF с добавлением HCl.

С использованием разработанной процедуры было проанализировано четыре образца сплавов, синтезированных путем индукционной плавки в атмосфере очищенного гелия из металлов чистотой не менее 99.8 % масс. Содержание кислорода в образцах определено методом восстановительного плавления.

**Таблица 1.** Результаты анализа сплавов Cu-Zr-Al методом АЭС-ИСП (N=5).

| Образец, ат %                                      | Образец, масс. %                              | Найдено, масс%. |       |       |       |       |
|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|
|                                                    |                                               | Cu              | Zr    | Al    | O     | Сумма |
| Cu <sub>49</sub> Zr <sub>49</sub> Al <sub>2</sub>  | Зашиховано Cu – 40.76; Zr – 58.50; Al – 0.704 | 40.75           | 58.29 | 0.698 | 0.026 | 99.76 |
| Cu <sub>48</sub> Zr <sub>48</sub> Al <sub>4</sub>  | Зашиховано Cu – 40.46; Zr – 58.07; Al – 1.48  | 40.38           | 57.84 | 1.37  | 0.026 | 99.62 |
| Cu <sub>47</sub> Zr <sub>47</sub> Al <sub>6</sub>  | Зашиховано Cu – 40.15; Zr – 57.64; Al – 2.18  | 39.86           | 57.55 | 2.22  | 0.032 | 99.66 |
| Cu <sub>45</sub> Zr <sub>45</sub> Al <sub>10</sub> | Зашиховано Cu – 39.45; Zr – 56.64; Al – 3.73  | 39.37           | 56.68 | 3.81  | 0.032 | 99.87 |

Результаты анализа удовлетворительно сходятся с зашихованными содержаниями компонентов, сумма массовых содержаний отличается от 100 % не более чем на 0.5% масс.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 14-13-00676.

**СИНТЕЗ И ТЕРМОЭКЗОЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА СОСТАВОВ (Li, Na):Me  
ДЛЯ КОНТРОЛЯ ДОЗ ЭЛЕКТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

**Мамытбеков Ж.К.,<sup>а,б</sup> Слесарев А.И.,<sup>а</sup> Кидибаев М.М.,<sup>б</sup> Циуфен Ши,<sup>в</sup> Ивановских К.В.,<sup>а</sup> Иванов В.Ю.,<sup>а</sup> Шульгин Б.В.,<sup>а</sup> Эгамбердиева А.А.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19

<sup>б</sup>Институт физико-технических проблем и материаловедения НАН КР, 720071,  
Кыргызстан, Бишкек, проспект Чуй, 265-а, e-mail: zzhayloo@gmail.com

<sup>в</sup>Тайюань технологический университет, Шаньси, Китай

Проблемы радиационной химии, требующие применения электронных пучков высоких энергий (до 10 МэВ) и высоких доз (более 1МГр), тесно связаны с поиском новых эффективных детекторных материалов. В настоящей работе такие материалы на основе кристаллов (Li, Na):Me предложены в качестве сенсорных датчиков для термоэкзоэлектронной (ТЭЭ) дозиметрии электронов ( $E=10$  МэВ, дозы до 2 МГр и более).

Синтез монокристаллов (NaF:Li, Cu; LiF:0.3Cu и др.) проведен методом Киропулоса в платиновых тиглях на воздухе из реактивов высокой чистоты. Из них изготавливались сенсорные датчики в виде тонких пластинок размером 5x5 мм. Их облучали на ускорителе электронов с энергией 10 МэВ до доз 0.75-2.0 МГр. Измерение ТЭЭ образцов проводили на автоматизированном экзотермическом спектрометре в вакууме<sup>1</sup>.

Установлено, что для дозы электронного облучения 2 МГр основной пик ТЭЭ для LiF:0.3Cu расположен при 168-174 °С, а для NaF:Li, Cu при 350 °С (интенсивность основных пиков ТЭЭ 40 000 и 11 000 отн.ед. соответственно). Кривые ТЭЭ образцов приведены на рис.1 и рис.2.

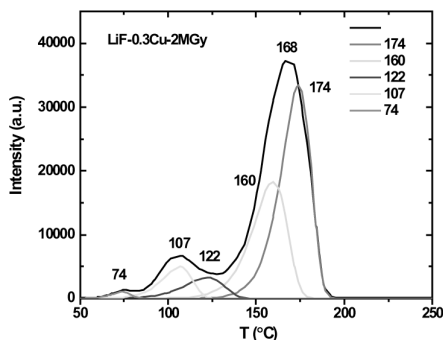


Рис.1. ТЭЭ для кристаллов LiF:0.3Cu

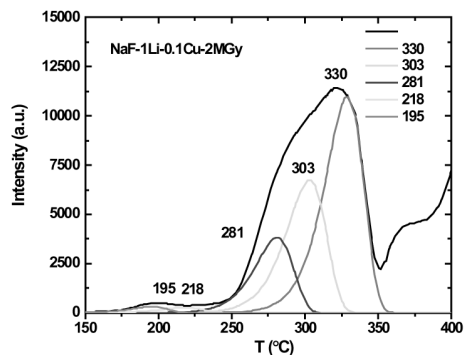


Рис.2. ТЭЭ для кристаллов NaF:1Li, 0,1Cu

Состав LiF:0.3Cu, как более чувствительный, предложен в качестве нового сенсорного датчика для ТЭЭ дозиметрии электронного излучения.

**Литература**

1. Кортон В.С., Исаков Г.В., Слесарев А.И. и др. // Дефектоскопия. 1996. №1. С.50-59.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ МОЛИБДЕНОВЫХ СПЛАВАХ С ОТДЕЛЕНИЕМ ОСНОВЫ ПРОБЫ

**Мансурова Е.Р., Волченкова В.А., Григорович К.В.**

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119334, Москва, Ленинский проспект, 49, e-mail: katrina.ssh@gmail.com*

Применение атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) для определения примесей в молибдене и его сплавах связано с все более широким применением молибденовых сплавов в стратегических отраслях промышленности.

Прямой анализ многих сложных веществ затруднен или не возможен вследствие неоднородного распределения компонентов в образце, недостаточной чувствительности методов, мешающего матричного эффекта или отсутствия стандартных образцов состава для построения градуировочных графиков. Избежать этих трудностей позволяют использование разделения и концентрирования.

В настоящее время возникает необходимость определения в молибдене и его соединениях низких концентраций элементов-примесей (от  $10^{-3}\%$  по массе и ниже). Непосредственное количественное определение столь малых концентраций в большинстве случаев достаточно сложная процедура. Поэтому для анализа данных объектов обычно используют предварительное отделение аналитов от матрицы.

В данной работе был проведен ряд экспериментов с ионообменными смолами, на основе которых осуществляется выбор условий проведения отделения матричных элементов и дальнейшее определение примесей в молибденовых сплавах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Для снижения пределов обнаружения примесей и уменьшения матричных влияний при анализе методом АЭС- ИСП в сплавах на основе молибдена предложен метод отделения основы пробы с концентрированием примесей на катионите марки Lewatit S 108.

Разработана методика количественного ИСП-АЭС анализа молибденовых сплавов с отделением основы пробы и концентрированием примесей на катионите, позволяющая определить примеси с пределами обнаружения  $n \cdot 10^{-5}$ - $n \cdot 10^{-6}\%$  масс., что на 1-2 порядка ниже, чем при прямом методе определения. Правильность разрабатываемой методики определения химического состава молибденовых сплавов подтверждена методом «введено-найдено».

## **ТЕСТ-СИСТЕМА НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА ДЛЯ ОЦЕНКИ БИОТИОЛОВ**

**Маркина М.Г., Стожко Н.Ю., Брайнина Х.З.**

*Уральский государственный экономический университет,  
620144, Екатеринбург, 8 Марта, 62, e-mail: M.G.Markina@gmail.com*

Биологические аминотиолы (например, цистеин, глутатион, гомоцистеин) – важные физиологические компоненты тканей и жидкостей животных и человека. Они играют ключевую роль в поддержании окислительно-восстановительного гомеостаза в биологических системах благодаря существованию равновесия свободных тиолов и их окисленных форм.

В современном мире растет потребность в экспрессных средствах анализа вне лаборатории. Существующие методы определения биотиолов, как правило, требуют лабораторных условий проведения анализа, квалифицированного персонала. Поэтому несомненный интерес представляет разработка тест-методов анализа биотиолов.

Предложен чувствительный, селективный и экономичный тест-метод на основе наночастиц золота, позволяющий оценивать содержание тиолов в коже без нарушения её целостности. Тест-система представляет собой мембранный фильтр круглой формы из ацетата целлюлозы, пропитанный красным золем золота. Эксперименты по выбору оптимальных параметров методики проводили с применением раствора, моделирующего в первом приближении состав кожи человека (модельный раствор). Глутатион выбран в качестве модельного биотиола.

В результате контакта тест-системы с каплей модельного раствора происходит агрегация наночастиц золота, сопровождающаяся контрастным цветовым переходом из красного в синий. Регистрацию и оценку цветовых изменений тест-системы производили с помощью цифрового фотоаппарата и автоматической программы анализа цвета. Аналитическим сигналом служит отношение яркости синего канала фотоизображения тест-системы к красному в единицах цветности RGB. Диапазон линейности для глутатиона составил  $8 \cdot 10^{-6}$  –  $7,5 \cdot 10^{-5}$  М, предел обнаружения –  $6 \cdot 10^{-6}$  М. Показатель воспроизводимости не превышает 15%.

Оценку содержания тиолов в коже человека проводили методом добавок. Полученные результаты хорошо согласуются с физиологическим содержанием тиолов в коже.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России, проект 1458.

## СОРБЦИОННЫЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЕТАРИЛФОРМАЗАНАМИ

Маслакова Т.И., Первова И.Г., Желновач А.В., Маслаков П.А.

*Уральский государственный лесотехнический университет,  
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, e-mail: maslakovati@gmail.com*

В настоящее время особое внимание уделяется синтезу доступных целлюлососодержащих сорбентов, функциональные группировки которых способны удерживать импрегнированный органический реагент на поверхности носителя, не мешая при этом визуальному определению содержания ионов металлов.

В докладе систематизированы данные по изучению строения и сорбционных свойств твердофазных реагентов на основе предварительно модифицированной пиримидинил- и бензозолилформазаами технической целлюлозы, полученной из шелухи риса и композиции из шелухи риса и соломы овса. Показано, что модификация целлюлосодержащих матриц формазановыми группировками приводит как к изменению состава и строения твердофазного носителя, так и способствует реализации определенной формы иммобилизованного реагента, отвечающей принципу минимального удовлетворения координационных требований иона металла. Анализ данных квантово-химических расчетов и ИК-спектров показал, что в «закреплении» формазанов на поверхности участвуют стерически доступные гидроксигруппы макромолекул целлюлозы, причем адсорбция проходит эффективнее при использовании *о*-карбоксизамещенных формазанов.

При изучении сорбционно-аналитических характеристик новых сорбентов отмечено, что максимальная степень извлечения ионов Co(II), Ni(II), Cu(II), Hg(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II) и Pb(II) зависит от характера гетероцикла иммобилизованного формазана и увеличивается в ряду: бензтиазолил-< пиримидинил-< бензилбензимидазолилфрагмента.

Кроме того извлечение металлов из водных растворов сопровождается изменением окраски целлюлосодержащего сорбента, что позволило разработать оптимальные условия твердофазно-спектрофотометрического и визуально-тестового определения содержания ионов токсичных металлов с пределом обнаружения 0,1 мг/см<sup>3</sup>. Метрологические характеристики полученных тест-систем свидетельствуют об их незаменимости при контроле объектов окружающей среды при чрезвычайных экологических и иных ситуациях.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПИРИДИНА В ВОДЕ МЕТОДОМ ВЭЖХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ НА УГОЛЬНО- ФТОРОПЛАСТОВЫХ СОРБЕНТАХ**

**Медведев Е.И., Родинков О.В.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, 198504,  
Санкт-Петербург, Университетский проспект, 26, e-mail: evgenymedvedev@mail.ru*

Разработка новых, надёжных и экономически целесообразных методик определения загрязнителей окружающей среды в современной аналитической химии принимает всё большую значимость. Связано это в первую очередь с развитием промышленности и влиянием этого процесса на организм человека.

Пиридин, используемый в фармацевтической, пищевой и химической промышленности, является токсичным веществом, способным поражать нервную систему человека. Поэтому его определение является актуальной задачей.

Нами предложена схема определения пиридина в воде с предварительным концентрированием на поверхностно-слойных<sup>1</sup> угольно-фторопластовых сорбентах. Нами установлено, что колонка из нержавеющей стали 50х3 мм, заполненная 160 мг композиционного сорбента, состоящего из 20% активного угля марки ФАС (фракция < 0,056 мм) на политетрафторэтилене (фракция 0,25-0,3 мм), обеспечивает более чем 95%-е извлечение пиридина из 59,5 мл воды. Скорость пропускания водного раствора через сорбционную колонку составляла 5 мл/мин. Количественную десорбцию пиридина проводили в 0,8 мл ацетонитрила. Дальнейшее количественное определение проводили на жидкостном хроматографе Shimadzu LC20 Prominence: колонка 150х4,6 мм Discovery C18, размер частиц 5 мкм, состав элюента - ацетонитрил: 0,1%-ная уксусная кислота=66:34, расход элюента – 0,5 мл/мин,  $\lambda$  - 254 нм, температура колонки - 40°C. Время удерживания пиридина составляло 2,141 мин.

Таким образом, предложенная схема анализа позволяет проводить экспрессное ВЭЖХ определение пиридина на уровне ПДК. Время одного определения – не более 20 минут. При серийных анализах возможно проводить параллельное концентрирование с использованием нескольких сорбционных колонок, что дополнительно снижает время анализа.

### ***Литература***

1. Rodinkov O.V., Bugaichenko A.S., Vlasov A.Yu. Talanta 119 (2014) 2012 417-411.



## **НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ КАК МОДИФИКАТОРЫ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ РАЗРАБОТКЕ НОВЫХ МОНОАМИНОКСИДАЗНЫХ БИОСЕНСОРОВ: ПОДХОДЫ К ПОВЫШЕНИЮ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИДЕПРЕССАНТОВ**

**Медянцева Э.П., Брусницын Д.И., Варламова Р.М., Будников Г.К.**

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
420012, Казань, Кремлевская, 18, e-mail: Elvina.Medyantseva@kpfu.ru*

Амперометрические биосенсоры используются для решения аналитических задач, связанных с высокочувствительным и селективным определением биологически активных веществ в сложных матрицах, благодаря экспрессности, простоте выполнения определений, в том числе, и для первичного скрининга больших партий продукции.

Применение наноструктурированных материалов для модификации поверхности электродов в биосенсорах - одна из тенденций развития биосенсорных технологий. Такой подход позволяет изменять сорбционные свойства, электропроводность, повысить эффективность генерации электрохимического сигнала за счет свойств наночастиц. В результате скрининга наноструктурированных материалов (углеродные наноматериалы - одностенные и многостенные углеродные нанотрубки, оксид графена, восстановленный оксид графена и наночастицы металлов – Au, Ag, Cu, Ni) и их различных сочетаний, оценки морфологии поверхности электродов методами микроскопии, сопротивления переноса электрона наноструктурированными материалами на поверхности электродов спектроскопией электрохимического импеданса выявлены условия, позволяющие обосновать изменение аналитического сигнала, определить факторы, влияющие на операционные характеристики, предложить подходы для изменения чувствительности определения антидепрессантов (АД) путем выбора соответствующих наномодификаторов в разных сочетаниях при разработке новых моноаминоксидазных (МАО) биосенсоров.

Выявлены наномодификаторы, позволяющие изменить свойства МАО-биосенсоров для определения АД: увеличить диапазон рабочих концентраций и коэффициент корреляции зависимости между величиной аналитического сигнала и концентрацией АД, улучшить коэффициент чувствительности, снизить нижнюю границу определяемых содержаний до уровня 0.1 – 1 нМ. Предложены методики определения АД как в составе лекарственных препаратов, так и в искусственной и натуральной моче амперометрическими МАО-биосенсорами, в том числе, в присутствии лекарственных веществ другого терапевтического действия.

## **МЕТОД КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ С СУЛЬФИДПРОВОДЯЩЕЙ МЕМБРАНОЙ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СУЛЬФИДОВ СЕРЕБРА И КАДМИЯ**

**Михайличенко Т.В., Кошелева Е.В., Ушакова Ю.Н., Пентин М.А., Калинина Л.А.**

*Вятский государственный университет,  
610000, Киров, Московская, 36, e-mail: lab230@rambler.ru*

В настоящей работе рассмотрена возможность получения полупроводниковых сульфидов кадмия и серебра с заданным составом и исследование их нестехиометрии. Для исследований использовали комбинированный метод, включающий собственно кулонометрическое титрование<sup>1</sup>, метод ЭДС на базе твердоэлектролитных систем с сульфид-ионной проводимостью и кондуктометрический контроль сопротивления образца.

Эксперимент проводили как в направлении ввода серы в нестехиометрические сульфиды, так и в направлении вывода серы. В качестве сульфидпроводящей мембраны использовали электролит в системе  $\text{CaS} - \text{Y}_2\text{S}_3$  с практически униполярной сульфид-ионной проводимостью<sup>2</sup>. В качестве электрода - донора при введении серы использовали  $\text{PbS}$  с добавкой 1-2 вес. % серы, в случае выведения серы в качестве второго электрода использовали  $\text{PbS}$  с добавкой 1-2 вес. % свинца. Варьировали напряжение на ячейке и температуру эксперимента для получения максимального выхода по току 98-100 % во избежание поляризации электродов. Полученные интегральные и дифференциальные кривые кулонометрического титрования позволили оценить симметрию и ширину области гомогенности при температурах 720-770 К. Полученные данные подтвердили наличие односторонней области гомогенности  $\text{Ag}_{2-6}\text{S}$  с дефицитом серебра<sup>3</sup>. Сульфид кадмия является двусторонней дальтоновской фазой. Рассчитанная по методу гетерогенных равновесий оценочная ширина области гомогенности имеет тот же порядок величины, что и полученная в результате проведенного кулонометрического титрования.

### **Литература**

1. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
2. Калинина Л.А., Широкова Г.И., Мурин И.В., Ушакова Ю.Н., Фоминых Е.Г. // ЖПХ. 2000. Т. 73. Вып. 8. С. 1324.
3. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ . М.: Наука, 1975. 195 с.

## НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ N-2- СУЛЬФОЭТИЛХИТОЗАНА

Неудачина Л.К., Петрова Ю.С.

*Уральский федеральный университет, Екатеринбург,  
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: Ludmila.Neudachina@urfu.ru*

Для решения проблемы определения микроколичеств ионов металлов в различных объектах широко применяется разделение и концентрирование с использованием комплексообразующих сорбентов. Важным требованием, предъявляемым к таким материалам, является высокая селективность.

Нами выявлены основные закономерности, характеризующие влияние различных факторов на селективность сорбции ионов металлов материалами на основе сшитого глутаровым альдегидом N-2-сульфоэтилхитозана. Данные сорбенты позволяют избирательно извлекать ионы меди (II) и серебра (I) из растворов сложного состава. Основным фактором, влияющим на селективность сорбции, является степень сульфозилирования хитозана: с ее увеличением в значительной степени возрастает селективность сорбции серебра (I) по сравнению с медью (II). На примере материала со степенью модифицирования 0.5 показано, что повысить селективность извлечения серебра (I) также позволяет увеличение степени сшивки сорбента глутаровым альдегидом. Получены результаты исследования сорбции ионов металлов материалами на основе N-2-сульфоэтилхитозана при их индивидуальном и совместном присутствии в растворе. Сравнение этих результатов показывает, что ионы металлов оказывают взаимное влияние друг на друга при их относительно высоких исходных концентрациях. В частности, на основании анализа изотерм сорбции установлено, что сорбция ионов металлов ряда Ирвинга-Вильямса в значительной степени подавляется медью (II) и серебром (I).

Для описания сорбции в статических условиях использованы известные математические модели (Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона и др.), в том числе их модифицированные и расширенные формы<sup>1</sup>, учитывающие взаимное влияние ионов металлов. Для описания динамики сорбции применялись модели Адамса-Бохарда, Юна-Нельсона и Томаса, позволяющие определить емкость колонки, константы скорости и т.д.

### **Литература**

1. Fouladgar M., Beheshti M., Sabzyan H. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, **211**, 1060.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-00110 мол\_а.

## **ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ЭКСТРАКТОВ ЧЕРНОПЛОДНОЙ РЯБИНЫ**

**Никитченко Н.В., Платонов И.А., Мазницына Е.А., Павлова Л.В.**

*Самарский государственный аэрокосмический университет имени  
академика С. П. Королёва (национальный исследовательский университет),  
443086, Самара, Московское шоссе, 34, e-mail: navinita@mail.ru*

Анализ растительных объектов представляет интерес как с точки зрения изучения их химического состава, так и для установления фармакологического действия, стандартизации сырья, расширения сырьевой базы лекарственных растений, используемых в медицинской практике.

В последние годы все больше внимания уделяется изучению плодовых и ягодных растений. Использование новейших методов исследований и современной аппаратной базы позволили значительно изменить взгляды на ценность не только новых, но и давно известных плодовых и ягодных растений.

В настоящей работе проведены исследования по изучению состава черноплодной рябины, ценность которой заключается в способности нормализовать артериальное давление, снижать уровень холестерина в крови, обеспечивать физиологическую потребность организма в витаминах, аминокислотах, антиоксидантах.

Методом капиллярного электрофореза с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель-105 М» («Люмэкс», г. Санкт-Петербург) определено содержание органических кислот в экстрактах рябины, полученных традиционными способами и с использованием субкритической воды. С помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ «Azura», «Knauer» (Германия)) проведен анализ этих же экстрактов на содержание фенольных соединений.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания на выполнение работ, проект 608.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТОЧНИКА ПРОИСХОЖДЕНИЯ БУТИЛИРОВАННОЙ ВОДЫ ПО СОДЕРЖАНИЮ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Никулина В.Е., Данилов Д.А., Данилова Д.А., Белявцева А.М.**

*Уральский федеральный университет,  
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: daniiliinad@gmail.com*

Обширная группа летучих органических соединений (ЛОС) в концентрациях на уровне нескольких нанограмм в литре всегда присутствует в окружающих нас водах. Ароматические, хлорорганические соединения, алканы поступают в воду из различных источников и участвуют в сложных процессах превращения.

Соотношение концентраций ЛОС и их общее содержание может нести информацию о происхождении объекта и о процессах, происходящих в нем. Причем, как показали исследования, применение различных систем очистки вод снижает общее содержание ЛОС, но слабо влияет на характерный профиль соотношения содержаний.

Это делает возможным применение метода кластерного анализа для классификации источников происхождения различных вод и дальнейшее отнесение бутилированной воды к одному из них.

Для определения концентрации ЛОС в водах применили метод выдувания и улавливания. Концентрирование осуществляли на сорбционных трубках AirToxic, рабочим газом служил доочищенный азот. Анализ выполняли на газовом хроматографе с масс-спектрометром Clarus 600, оснащённом приставкой для термодесорбции TurboMatrix 300. Установлены оптимальные режимы работы для всех стадий. Подобраны конструкционные материалы системы концентрирования.

Результаты кластерного анализа надёжно объединили в схожие группы пробы родниковых, речных городских, речных, водопроводных вод. Проанализированы бутилированные воды ряда производителей, каждую из которых удалось отнести к той или иной группе.

Таким образом, данный подход может быть использован для определения источника происхождения бутилированной воды даже с учетом применения производителем различных систем доочистки.

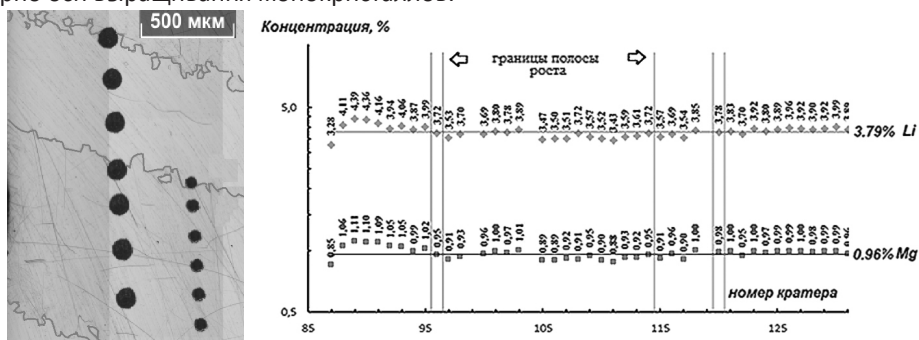
## ЛОКАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3$ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ЛАЗЕРНЫМ ПРОБООТБОРОМ

Новиков А.И., Дрогобужская С.В.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН,  
184209, Анатомы, Академгородок, 26а, e-mail: drogo\_sv@chemy.kolasc.net.ru*

Создание функциональных материалов на основе легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  диктует необходимость их локального анализа с целью оценки распределения элементов в кристалле. Анализ проводили на масс-спектрометре ELAN 9000 DRC-e, испарение образцов - Nd:YAG лазером (266 нм) на UP-266 MACRO (New Wave Research). Ввиду отсутствия соответствующих стандартных образцов, в качестве образца сравнения использовали  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного состава (48,60 %  $\text{Li}_2\text{O}$ ; 51,4 %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).

Изучены кристаллы  $\text{LiNbO}_3$ :Er (2,77%),  $\text{LiNbO}_3$ :Mg (от 0,65 до 1,0 %) и  $\text{LiNbO}_3$ :B. Распределение «собственных» и легирующих элементов оценивали вдоль и перпендикулярно оси выращивания монокристаллов.



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРОТИНОИДОВ И ХЛОРОФИЛЛОВ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

**Овчинников Д.В., Боголицын К.Г., Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Фалёв Д.И.**

*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, 163002, Архангельск, наб. Северной Двины, 17, e-mail: ovchinniko-deni@yandex.ru*

Каротиноиды и хлорофиллы – растительные пигменты, широко распространенные в природе и обладающие биологической активностью. Для их определения наиболее часто используется метод жидкостной хроматографии, недостаток которого – большая продолжительность анализа. Альтернативой может являться метод сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ).

Цель исследования – разработка подходов для определения растительных пигментов методом СФХ.

Для разделения использовались как классические октадецильные сорбенты, так и сорбенты с привитыми пентафторфенильными и С30-группировками. Подбор условий осуществлялся путём варьирования состава подвижной фазы, температуры и давления. Наилучшие результаты демонстрирует сорбент Ассисоре С30: разделение осуществлено менее чем за три минуты.

Применимость разработанных подходов показана на примере анализа экстрактов растительных объектов, в том числе водорослей.

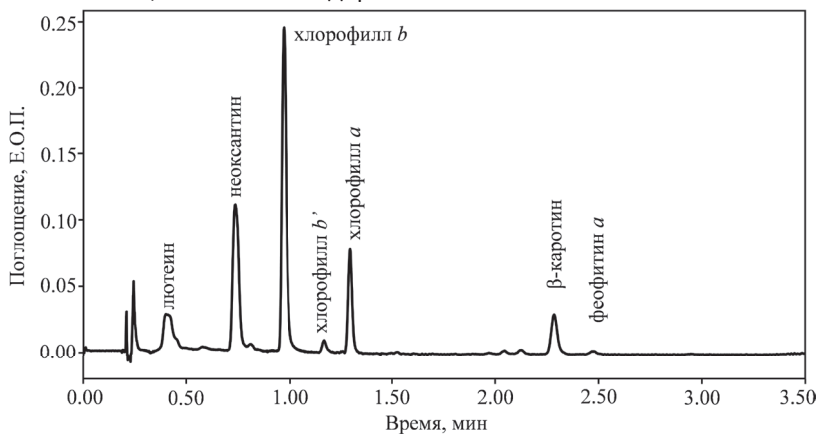


**Рисунок 1.** Хроматограмма экстракта крапивы двудомной на колонке Ассисоре С30.

Научно-исследовательская работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ, 4.1288.2014/К. Работа выполнена в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение № 14.594.21.0004).

## **ХРОМОГЕННЫЕ КРЕМНЕЗЕМНЫЕ ИНДИКАТОРЫ И РЕАГЕНТНЫЕ ТЕСТ-СРЕДСТВА НА ИХ ОСНОВЕ**

**Островская В.М.,<sup>а,б</sup> Прокопенко О.А.,<sup>а</sup> Щепилов Д.О.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России»,  
121467, Москва, Молодогвардейская, 10, e-mail: ostr@igic.ras.ru

<sup>б</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 31

Индикаторные трубки (ИТ) являются распространенными тест-средствами в анализе. При изготовлении ИТ ранее использовали в качестве наполнителя твердофазные сорбенты, импрегнированные индикаторами. Ограничением для ИТ являлось то, что при концентрировании аналита и его продукта с индикатором сорбционное закрепление не обеспечивало полного удержания реагентов на сорбенте; достигаемый предел обнаружения ( $c_{\text{мин}}$ ) металла, например, колебался при режиме «пропускание» в области 0.06–0.6 мг/л, а в режиме «опускание» почти на порядок больше, что не всегда достигало заданного уровня предельно-допустимой концентрации.

С целью уменьшения  $c_{\text{мин}}$  и повышения селективности в настоящей работе созданы новые модификации ИТ. Проведена ковалентная иммобилизация полидентатных хромогенных реагентов из групп формазанов, гидразонов, азосоединений на диасорбы<sup>1</sup>, а также синтез хромогенных диасорбов с функциональными группами, в качестве индикаторов-наполнителей для ИТ и реагентных индикаторных усеченных конусов (РИУК)<sup>2</sup>. Такого типа диасорб обеспечивал прочное удержание привитого реагента и продукта его с аналитом при пропускании пробы. Были определены условия анализа (объем и скорость прохождения пробы в диапазоне 0.0002–20 мл/мин через ИТ в зависимости от размера зерен наполнителя и формы ИТ) с помощью перистальтического мининасоса (с регулированием скорости 0.1 об/мин при помощи пульта управления). Это позволило достигнуть значения  $c_{\text{мин}}$  на уровне 0.0005 мг/л. Для режима «опускание» применение РИУК по чувствительности и скорости эффективней по сравнению с ИТ. С использованием ИТ и РИУК проведено определение ряда веществ.

### **Литература**

1. Островская В.М., Прокопенко О.А., Уткин А.С. Патент 2521368 РФ, 2014.
2. Островская В.М. Патент 2552294 РФ, 2015.



## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХЛОРИДА КОБАЛЬТА (II) В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХОЛЕСТЕРИНА В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Охохонин А.В., Матерн А.И., Козицина А.Н.

*Уральский федеральный университет,  
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: a.v.ohohonin@urfu.ru*

Холестерин является важнейшим элементом клеточных мембран высших животных и человека, обеспечивающим их эластичность, устойчивость и проницаемость. Однако, повышенный уровень холестерина ведет к риску ишемического заболевания сердца, церебрального тромбоза и атеросклероза. Таким образом содержание холестерина в сыворотке крови является важнейшим параметром в диагностике и предотвращении этих заболеваний. Среди известных аналитических методик биосенсорные электрохимические методы определения холестерина отличаются высокой чувствительностью и малым временем отклика. Селективность в большинстве биосенсоров обеспечивается ферментами, которые склонны к денатурации и отличаются высокой стоимостью. Альтернативой служат бесферментные электрохимические методы определения холестерина с применением в качестве чувствительного элемента электрокатализатора.

В данной работе предложен бесферментный электрохимический метод определения содержания свободного холестерина с использованием хлорида кобальта (II) в качестве катализатора электрохимического окисления холестерина с генерацией амперометрического аналитического сигнала в среде ацетонитрила.

Аналитическим сигналом служил прирост анодного тока на платиновый дисковый электрод, регистрируемый методом анодной вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала и возникающий после добавления раствора холестерина в рабочий раствор, содержащий 0,1 М  $\text{LiClO}_4$  (индифферентный электролит) и 25 мМ  $\text{CoCl}_2$  (электрокатализатор). Было установлено, что  $\text{CoCl}_2$  по отношению к холестерину выступает как катализатор окисления и подчиняется ферментативной кинетике. При этом каталитическая эффективность  $\text{CoCl}_2$  сопоставима с эффективностью фермента холестериноксидазы. Область линейности градуировочного графика «ток-концентрация холестерина» составляет 25-200 мкМ ( $R^2=0.971$ ) с пределом обнаружения 2 мкМ.

Предложенный метод является основой для разработки методики селективного бесферментного определения свободного и эстерифицированного холестерина в сыворотке крови с использованием полимеров с молекулярными отпечатками.

## **НОВЫЙ ПОДХОД К ОЦЕНКЕ АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ НА МОДЕЛИ 2,2-ДИФЕНИЛ-1-ПИКРИЛГИДРАЗИЛА**

**Петров А.С., Вежливцев Е.А., Матерн А.И., Иванова А.В.**

*Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail:  
petrov333@bk.ru*

Состояние окружающей среды, различные заболевания и потребляемая пища оказывают существенное влияние на биологическое генерирование свободных радикалов (СР). Высокая реакционная способность СР приводит в физиологических условиях к ускорению процессов окисления, разрушающих молекулярную основу клетки, и вызывает в результате многочисленные патологические состояния.

Вещества, обладающие антирадикальной активностью (АРА) играют ведущую роль в системе защиты организма от СР благодаря своей способности связывать содержащиеся неспаренные электроны частицы с образованием неактивных или менее активных радикалов.

Общие недостатки известных способов определения АРА выражаются в том, что результаты измерений имеют относительный характер и выражаются в сравнении показателей исследуемого образца с эталонным образцом.

Сущность заявляемого способа заключается в измерении количества парамагнитных частиц до и после протекания химической реакции вещества обладающего АРА со стабильным радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил (ДФПГ)<sup>1</sup>. В качестве веществ с АРА были взяты соединения природного происхождения такие как: аскорбиновая кислота, кофейная кислота, цистеин, глутатион,  $\alpha$ -токоферол, мочева кислота и ряд фенольных соединений.

В результате проведенных исследований была установлена стехиометрия реакций модельных веществ с ДФПГ. Полученные результаты коррелируют с литературными данными<sup>2</sup>. Предложенный метод позволяет установить количественное содержание веществ с АРА и возможные механизмы их взаимодействия с парамагнитным центром ДФПГ.

### ***Литература***

1. Иванова А.В., Петров А.С., Вежливцев Е.А., Матерн А.И. Заявка на изобретение № 2015157391 Дата приоритета: 31.12.2015.
2. Sanna D. et al. Determination of Free Radical Scavenging Activity of Plant Extracts Through DPPH Assay: An EPR and UV-Vis Study // Food Anal. Methods. 2012. Vol. 5. P. 759–766.

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМИ АМИНОПОЛИМЕРАМИ

**Петрова Ю.С.,<sup>а</sup> Алифханова Л.М.к.,<sup>а</sup> Неудачина Л.К.,<sup>а</sup> Пестов А.В.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург,  
620002, Мира, 19, e-mail: [j.s.petrova@urfu.ru](mailto:j.s.petrova@urfu.ru)

<sup>б</sup>Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22

При определении ионов металлов во многих случаях необходимой стадией анализа является их предварительное разделение и концентрирование с использованием комплексообразующих сорбентов. Значительно упростить стадию пробоподготовки позволяет применение высокоселективных материалов. Существенное влияние на селективность сорбции может оказывать полимерная матрица сорбента. Ранее<sup>1</sup> показано, что сульфозетилирование хитозана позволяет получить сорбент, селективный к меди(II) и серебру(I). В качестве матрицы для синтеза сульфозетилированных аминополимеров в настоящей работе нами использовался полиаминоэтирол.

Установлено, что объекты исследования – сульфозетилированные полиаминоэтиролы обладают большим количеством способных к комплексообразованию аминогрупп. Так, для сульфозетилированных полиаминоэтирола (СЭПАСТ) и хитозана (СЭХ) со степенями модифицирования 0.5 значения статической обменной емкости по гидроксид-ионам составляют 2.60 и 1.87<sup>1</sup> ммоль/г, соответственно. Зависимости сорбции ионов металлов СЭПАСТ имеют вид, аналогичный зависимостям, полученным для СЭХ<sup>1</sup>. Исследуемые сорбенты также селективно извлекают ионы серебра(I) и меди(II) из растворов сложного состава. В случае СЭПАСТ также сохраняется характерная для сорбентов на основе N-2-сульфозетилхитозана закономерность увеличения селективности сорбции ионов серебра(I) по сравнению медью(II) с увеличением степени замещения атомов водорода аминогрупп сорбентов. При этом коэффициенты селективности  $K_{Ag/Cu}$  для СЭПАСТ принимают большие значения, нежели для СЭХ: при pH 6.5  $K_{Ag/Cu}$  для полиаминоэтирола и хитозана со степенями модифицирования 0.5 равны 47.0 и 4.5, соответственно.

### Литература

1. Petrova Yu.S., Pestov A.V., Usoltseva M.K., Neudachina L.K. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **299**, 696.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-00110 мол\_а.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПЛАНАРНЫХ МИКРОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ КОЛОНОК ОТ ГЕОМЕТРИИ И СЕЧЕНИЯ КАНАЛА

Платонов И.А., Платонов Вл.И., Платонов Вал.И.

*Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика  
С.П. Королёва (национальный исследовательский университет),  
443086, Самара, Московское шоссе, 34, e-mail: rovvv@yandex.ru*

В работе рассмотрена зависимость сорбционных и селективных свойств планарных микрохроматографических колонок для газовой хроматографии, заполненных адсорбентами Carborpack В  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , по отношению к легкокипящим алканам.

Приведены зависимости высоты эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) от линейной скорости газа-носителя для планарных микрохроматографических колонок различного сечения. Показано, что с изменением сечения с  $1 \text{ мм}^2$  до  $0,36 \text{ мм}^2$  минимальное значение ВЭТТ уменьшается на 50%.

Представлены значения хроматографического разрешения пиков ( $R_s$ ), показано что разрешение пиков достаточное для количественного анализа трудноразделимой пары изо-бутан – бутан сохраняется в диапазоне расхода газа-носителя (азота) от 0,5 до  $22 \text{ см}^3/\text{мин}$ .

Проведено сравнительное исследование созданных микрохроматографических колонок с микронасадочными и капиллярными аналогами. Показано, что применение разработанных газохроматографических колонок на плоскости приводит к повышению удельной эффективности колонок, а также позволяет сократить время газохроматографического анализа в 3 раза.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы» (RFMEFI57514X0106).

## СОРБЦИОННО-РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЖЕЛАТИНОВЫХ ПЛЕНОК

Починок Т.Б.,<sup>а</sup> Анисимович П.В.,<sup>а</sup> Ломакина О.Ю.,<sup>а</sup>  
Васильева Л.В.,<sup>а</sup> Решетняк Е.А.,<sup>б</sup> Кривокосова А.Ю.<sup>а</sup>

*<sup>а</sup>Кубанский государственный университет,  
350040, Краснодар, Ставропольская, 149, e-mail: pochinokt@chem.kubsu.ru  
<sup>б</sup>Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Украина,  
61022, Харьков, пл. Свободы, 4*

Для анализа сложных многокомпонентных систем особенно важна возможность многоэлементного определения аналитов, например, тяжелых металлов, без их предварительного разделения, которую обеспечивает метод РФА. Концентрирование в слое сорбента позволяет снизить пределы определения аналитов методом РФА.

В данной работе исследована возможность применения сорбентов на основе промышленных фотографических желатиновых пленок для офсетной печати, модифицированных органическими реагентами, для многоэлементного анализа методом РФА. Исследование проводили на примере иммобилизованного в желатиновый гель бром-пирогаллолового красного (БПГК), характеризующегося относительно невысокой селективностью, и тяжелых металлов Pb (II), Cu (II), Cd (II) и Fe (III).

Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа исследован поверхностный слой желатина с иммобилизованными реагентами и их комплексами с металлами. Однородность поверхности является важным преимуществом модифицированных желатиновых пленок при использовании их в качестве сорбента для рентгенофлуоресцентного определения металлов. Зависимости аналитического сигнала пленок от концентрации для всех металлов линейны в исследуемом диапазоне концентраций.

С использованием модельных растворов рассчитаны абсолютные погрешности определения металлов и показана принципиальная возможность применения желатиновых пленок, модифицированных неселективным реагентом, для многоэлементного анализа с использованием метода РФА.

Установлены ограничения применимости модифицированных желатиновых пленок.

Работа выполнена в рамках задания (проект 359) на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр».

## ВЛИЯНИЕ ИОННОГО СОСТАВА ПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ НА ТЕРМОДИНАМИКУ АДсорбЦИИ ЭНАНТИОМЕРОВ $\alpha$ -ФЕНИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ХИРАЛЬНОМ АДсорБЕНТЕ С ПРИВИТЫМ АНТИБИОТИКОМ ЭРЕМОМИЦИНОМ

Решетова Е.Н.

Институт технической химии УрО РАН,  
614013, Пермь, Академика Королева, 3, e-mail: lenire@yandex.ru

Хиральные неподвижные фазы (ХНФ) на основе привитых к поверхности силикагеля макроциклических антибиотиков, предложенные Армстронгом 20 лет назад, получили широкое распространение в анализе оптически активных соединений благодаря наличию в структуре большого количества функциональных групп, стерических центров, что объясняет их высокую энантиоселективность по отношению к различным классам хиральных соединений.<sup>1,2</sup> Одним из таких адсорбентов является ХНФ «Nautilus-E» с привитым антибиотиком эремомицином, введенная в хроматографическую практику относительно недавно.<sup>3</sup>

Изучено влияние pH и ионной силы водно-этанольных подвижных фаз на удержание и термодинамику адсорбции оптических изомеров  $\alpha$ -фенилкарбонновых кислот ( $\alpha$ -ФКК) на хиральном адсорбенте «Nautilus-E». Показано, что пространственное строение заместителей у хирального атома кислот влияет на механизм удерживания. Выявлено, что данный адсорбент наиболее селективен по отношению к кислотам, адсорбция которых является энтальпийно контролируемым процессом. Хроматографическим методом определены константы диссоциации  $\alpha$ -ФКК в водно-этанольном растворе. Проведен статистический анализ явления энтальпийно-энтропийной компенсации. Показано, что точки, соответствующие исследуемым адсорбатам, располагаются на компенсационной зависимости согласно пространственным структурным характеристикам молекул.

### **Литература**

1. Armstrong D.W., Tang Y., Chen S., et al. *Anal. Chem.* 1994, **66**, 1473.
2. Armstrong D.W., Liu Y., Liu Y. *Chirality*, 1997, **7**, 474.
3. Staroverov S.M., Kuznetsov M.A., Nesterenko P.N., et al. *J. Chromatogr. A*. 2006, **1108**, 263.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-01159, и комплексной программы Уральского отделения РАН, проект 15-3-3-36.

## ПОВЕРХНОСТНЫЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ИМПРИНТИНГ ГАЛАНГИНА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Романова Е.В., Галдунц А.А., Петрова Ю.Ю.

*Сургутский государственный университет,  
628412, Сургут, проспект Ленина, 1, e-mail: kate\_556@mail.ru*

Молекулярный импринтинг является универсальным и реальным инструментом для создания молекулярно-импринтированных полимеров (МИП), так называемых синтетических рецепторов, имитирующих способность природных молекул к распознаванию. В начале 2000-х был предложен поверхностный импринтинг, сущность которого заключается в получении МИП с высоким сродством молекулярных отпечатков на поверхности подходящих матриц (например, микрочастиц силикагеля или полимерных микросфер, а в последующем и наночастиц), что позволило не только повысить сорбционную емкость, но и избежать проблем с диффузным барьером и медленным массопереносом для молекул-темплатов, характерных для традиционных МИП. Одним из известных способов получения неорганических МИП является золь-гель метод, в котором проводят полимеризацию прекурсоров (алкоксидов кремния или металлов) в присутствии темплатов.

В данной работе для реализации принципа поверхностного молекулярного импринтинга на поверхности наносфер диоксида титана в качестве прекурсора использовали тетрабутоксид титана, а в качестве темплата – галангин, известный представитель флавонолов. Полученный в результате синтеза наноразмерный молекулярно-импринтированный диоксид титана (МИП/ $\text{TiO}_2$ ) отделяли центрифугированием и высушивали. Пленки МИП/ $\text{TiO}_2$  толщиной 150-200 нм на стекле получали путем погружения предметных стекол в золь-гель. Были выбраны оптимальные условия отмывки галангина из МИП/ $\text{TiO}_2$ .

Импринтинг фактор полученных МИП/ $\text{TiO}_2$  варьировал от 1.6 до 2.1. Степень извлечения галангина из этанольного раствора составила 418 мкг/г или 1.8 мкг/см<sup>2</sup> в пленке. Селективность и эффективность извлечения галангина максимальна в смеси с формононетином, представителем класса изофлавонов. Была изучена кинетика сорбции галангина МИП/ $\text{TiO}_2$  по сравнению с неимпринтированным образцом (НИП/ $\text{TiO}_2$ ), полученным в аналогичных условиях в отсутствие темплата. Сорбция галангина из этанольного раствора НИП/ $\text{TiO}_2$  подчиняется кинетической модели псевдо-первого, а МИП/ $\text{TiO}_2$  – псевдо-второго порядка, что косвенно подтверждает образование в последнем случае отпечатков молекул темплата на поверхности наночастиц диоксида титана, образующих однородную поверхность с одинаковыми центрами связывания.

**КОНТРОЛЬ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ  
ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВАМИ ОЛОВО-СВИНЕЦ  
МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ЛОКАЛЬНОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ****Рублинецкая Ю.В.,<sup>а</sup> Гукин А.Е.,<sup>б</sup> Слепушкин В.В.,<sup>а</sup> Стифатов Б.М.,<sup>а</sup> Ильиных Е.О.<sup>а</sup>**<sup>а</sup>Самарский государственный технический университет, 443100, Самара,  
Молодогвардейская, 244, e-mail: july\_rub@mail.ru<sup>б</sup>ООО «ВНИИТнефть», 443022, Самара, Заводское шоссе, 13д

Ранее<sup>1</sup>, нами установлено, что при анодной поляризации олова и свинца в щелочной среде на поверхности металлов образуются оксидные слои состоящие из  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}$  и  $\text{PbO}_2$ . Аналогичные процессы происходят на поверхности термических сплавов ПОС-40 и ПОС-60<sup>2</sup>.

В данной работе рассмотрены возможности локального электрохимического анализа (ЛЭА) при исследовании гальванических покрытий сплавами олово-свинец, осажденные из стандартного борфтористоводородного электролита на стальную подложку. Поляризационные кривые снимали в режиме циклической локальной вольтамперометрии (ЦЛВА) в 0,1 М NaOH на потенциостате IPC-Pro M в двухэлектродной ячейке специальной конструкции<sup>3</sup>.

Анализ циклических вольтамперных кривых показал, что действительно пассивация поверхности происходит вследствие выпадения трехфазной оксидной пленки состоящей из  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}$  и  $\text{PbO}_2$ . На катодной части поляризационной кривой проявляются три максимума, обусловленных растворением образовавшихся фазовых слоев. Таким образом, установлен фазовый состав оксидных слоев на поверхности оловянно-свинцовых припоев – это неоднородный слой, состоящий из трех соединений. Используя закон Фарадея можно оценить толщину оксидной пленки.

**Литература**

1. Рублинецкая Ю.В., Гукин А.Е., Слепушкин В.В., Ильиных Е.О. *Изв. вузов. Химия и хим. технологии*, 2014, **57**, № 3, 29.
2. Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В. Локальный электрохимический анализ. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. — 312 с.
3. Slepushkin V. V., Stifатов B.M., Rublinetskaya Yu.V., Illynykh E.O. *Inorganic Materials*, 2011, **47**, №. 14, 1551.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания в сфере научной деятельности в части проведения научно-исследовательских работ (фундаментальных научных исследований, прикладных научных исследований и экспериментальных разработок) и РФФИ, проект 16-38-00816.



## СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ПАЛЛАДИЯ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Рябцев С.В.,<sup>а</sup> Шапошник А.В.,<sup>б</sup> Самойлов А.М.,<sup>а</sup> Куцев С.Б.,<sup>а</sup>  
Синельников А.А.,<sup>а</sup> Солдатенко С.А.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Воронежский государственный университет,  
394006, Воронеж, Университетская пл., 1, e-mail: samoylov@chem.vsu.ru

<sup>б</sup>Воронежский государственный аграрный университет,  
394087, Воронеж, Мичурина, 1

Полупроводниковые оксиды металлов широко применяются при создании химических газовых сенсоров – устройств, преобразующих информацию об изменении состава газовой фазы в электрический сигнал<sup>1</sup>.

Разработана методика синтеза тонких пленок оксида палладия, предназначенных для детектирования газов с окислительными свойствами. Полученные пленки PdO исследовали методами ПЭМ, ДБЭ и оптической спектроскопии. Установлено, что однофазные поликристаллические пленки PdO (толщиной  $d \sim 30$  нм) на подложках Si (100) и поли- $\text{Al}_2\text{O}_3$  характеризуются  $p$ -типом проводимости и шириной запрещенной зоны  $\Delta E_g \sim 2,2 - 2,3$  эВ. Величина, характер и кинетика изменения резистивного отклика, а также быстродействие и воспроизводимость сигнала при определении наличия озона в воздухе (Рисунок 1) свидетельствуют о высокой эффективности применения пленок PdO в качестве газосенсорного материала по сравнению с другими веществами, используемыми для детектирования газов с окислительными свойствами<sup>2</sup>.

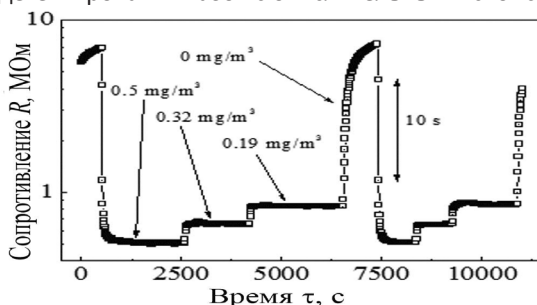


**Рисунок 1.** Временная зависимость изменения сопротивления пленки PdO для различных концентраций  $\text{O}_3$  в воздухе (точки следуют через каждые 10 с.)

### Литература

1. Marikutsa A.V., Rumyantseva M.N., Gaskov A.M., Samoylov A.M. *Inorganic Materials*, 2015, **51**, 1329 – 1347
2. Korotcenkov G., Cho B.K. *Sensors and Actuators B*, 2012, **161**, 28 - 44

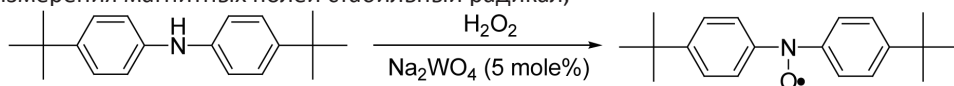
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 14-13-01470.

## ОВЕРХАУЗЕРОВСКАЯ ДИНАМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР И ЭПР СПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРОВ СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ НАЛИЧИИ СПИНОВОГО ОБМЕНА

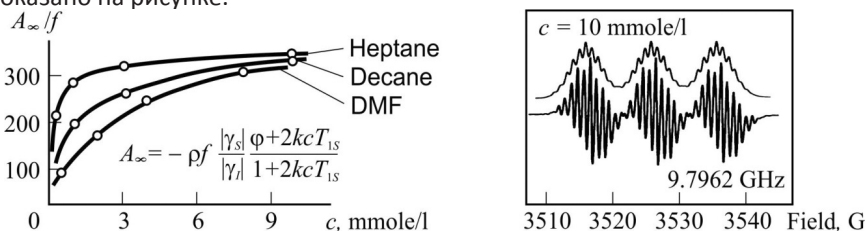
**Сапунов В.А.,<sup>а</sup> Нархов Е.Д.,<sup>а</sup> Денисов А.Ю.,<sup>а</sup> Федоров А.Л.,<sup>а</sup> Чижов Д.Л.,<sup>а</sup>  
Рубинштейн Б.И.,<sup>б</sup> Байtimiров Д.Р.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: vasapunov@urfu.ru  
<sup>б</sup>Stowers Institute for Medical Research, 1000 East 50th St., Kansas City, MO

Метод оверхаузеровской динамической поляризации ядер приобретает широкое распространение как аналитический метод. В основном он используется для усиления сигналов ЯМР, но также имеет самостоятельную значимость, обладая специфической чувствительностью к различным типам спин-спиновых взаимодействий<sup>1</sup>, в частности гиперполяризацией при наличии спинового обмена между спиновыми метками<sup>2</sup>. Нами освоен синтез и осуществляется использование в области квантовых методов измерения магнитных полей стабильный радикал,



который обладает эффектом легкого насыщения в области средних концентраций, обеспечивая предельные коэффициенты усиления даже при наличии суперсверхтонкой структуры спектра ЭПР, что позволяет определять константы спинового обмена  $k$ , как показано на рисунке.



Обнаружена теоретически неожиданная зависимость фактора ЯМР утечки  $f$  и усиления ДПЯ  $A_{\infty}$  при отрицательных температурах около максимальной растворимости радикалов.

### Литература

1. Sze K.H., Wu Q., Tse H.S., Zhu G. Dynamic nuclear polarization: New methodology and applications. (2012) Topics in Current Chemistry, 326, pp. 215-242
2. Lingwood M.D., Han S. Solution-State Dynamic Nuclear Polarization. (2011) Annual Reports on NMR Spectroscopy, 73, pp. 83-126

Работа выполнена при финансовой поддержке программы УрФУ 5-100, проект НГ «Квантовые оверхаузеровские методы, вещества и аппаратура»

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ИММУНОСЕНСОР ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ БАКТЕРИЙ *STAPHYLOCOCCUS AUREUS* В-1266 НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ «Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-3-АМИНОПРОПИЛТРИЭТОКСИСИЛАН»

Свалова Т.С., Глазырина Ю.А., Малышева Н.Н., Самкова И.А.,  
Матерн А.И., Козицина А.Н.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19,  
e-mail: t.s.svalova@urfu.ru

*Staphylococcus aureus* - грамположительные патогены, вызывающие широкий круг заболеваний, от угревой сыпи до инфекционно-токсического шока и сепсиса. Бактерии этого вида обладают чрезвычайной устойчивостью и резистентны к антибиотикам. В связи с этим, быстрое, доступное и своевременное их обнаружение является важной диагностической задачей. Разработка бесферментного электрохимического иммуносенсора с использованием в качестве прямой сигналообразующей метки наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> позволяет проводить экспрессное и точное обнаружение патогенов данного вида.

Предложен новый бесферментный электрохимический иммуносенсор, в котором в качестве прямой сигналообразующей метки использованы наночастицы «Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>», синтезированные согласно методам [1, 2]. Сигналообразующей является реакция окисления продуктов предварительно восстановленных наночастиц, локализованных на поверхности рабочего электрода в результате образования иммунокомплекса «меченые наночастицами бактерии – антитела». Выбран материал рабочего электрода, оптимальные условия иммобилизации антител на его поверхности, время инкубации бактерий с меткой и образования иммунокомплекса. Получена линейная зависимость аналитического сигнала метки от концентрации бактерий в модельных суспензиях:  $Q(\text{мКл}) = (0.136 \pm 0.002) \cdot \lg C_{\text{St.aureus}} + (0.086 \pm 0.008)$ . Диапазон линейности: 10 до 10<sup>5</sup> КОЕ/мл, предел обнаружения - 8.7 КОЕ/мл.

### Литература

1. Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acid media. IEEE Trans Magn MAG-17(2): 1247-1248, 1981
2. Liu Z.-M. Core-shell magnetic nanoparticles applied for immobilization of antibody on carbon past electrode and amperometric immunosensing/Z.-M. Liu, H.-F. Yang, Y.-F. Liu, G.-L. Shen, R.-Q. Yu//Sensors and actuators B: Chemical. – 2006. – V. 113. – P. 956.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-03-01107А, РНФ, проект 16-13-00008.

## **ИНДИКАЦИЯ ПРИСАДОК, СНИЖАЮЩИХ ПОТЕРИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ ПРИ ХРАНЕНИИ**

**Середа В.А.<sup>а</sup>, Островская В.М.<sup>б</sup>, Сергеев С.М.<sup>а</sup>, Рудакова А.А.<sup>а</sup>, Прокопенко О.А.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России»,  
121467, Москва, Молодогвардейская, 10, e-mail: ostr@igic.ras.ru

<sup>б</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 31

К проблеме углеводородных топлив с улучшенными эксплуатационными свойствами относится задача сокращения их количественных потерь от испарения в процессе хранения. Наряду с организационными и техническими мероприятиями возрастает роль химмотологических решений – применение присадок для снижения потерь топлив от испарения.

С целью уменьшения скорости испарения топлив была предложена присадка – четвертичная аммониевая соль (ЧАС) с такими радикалами, как бутил, додецил–гексадецил, бензил в сочетании с многоатомными спиртами и олигоорганосилоксанами, способствующими растворению ЧАС в бензине. При этом возникла необходимость контроля за содержанием ЧАС в составе хранимого топлива. В настоящей работе создан способ индикации ЧАС в бензине: с помощью индикаторной трубки (ИТ), присоединенной к перистальтическому мининасосу. При пропускании через ИТ определенного количества бензина ЧАС сорбировалась на наполнителе в ИТ. При последующем пропускании через ту же ИТ 0.5 мл водного раствора индикатора-проявителя зона в ИТ, на которой сорбировалась ЧАС, окрашивалась в фиолетовый цвет, причем длина окрашенной зоны была пропорциональна концентрации ЧАС. Для достижения наибольших контрастности и длины индикаторной зоны ИТ и воспроизводимости результатов был выявлен ряд оптимальных факторов. Из таких наполнителей ИТ, как диасорбы с размером гранул (100, 200, 350, 500 мкм) и пор (100, 200, 500 Å), двуокись кремния ос. ч, силикагель Перл (Чехия) лучшие результаты были получены для сорбента Диасорб-500Å (350–500 мкм). В качестве индикаторов-проявителей были применены арсеназо I, арсеназо II, арсеназо III, сульфоназо III. Сульфоназо III в концентрации  $0.5 \cdot 10^{-4}$  М оказался наиболее эффективным. Определение ЧАС в диапазоне концентраций 0.01–0.05 % в бензине проведено с относительным стандартным отклонением, не превышающим 0.12.

## ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КАЧЕСТВА АНТИБИОТИКОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ВЕТЕРИНАРНОЙ ПРАКТИКЕ

**Слепченко Г.Б., Дерябина В.И., Дубова Н.М., Жаркова О.С.**

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
634050, Томск, проспект Ленина, 43, e-mail: microlab@tpu.ru*

Необоснованное применение антибиотиков и превышение допустимых уровней содержания, как в ветеринарной практике, так и для повышения продуктивности животноводства может привести к негативным последствиям: аллергические и токсические реакции, подавление защитных механизмов организма животного и т.п. Поэтому, своевременный контроль содержания антибактериальных препаратов является актуальной аналитической задачей, требующей незамедлительного решения. Цель работы заключалась в разработках вольтамперометрических способов измерения тилозин тартрата, гентамицина сульфата (ГМ), цефалексина (ЦФ) и методик их определения в лекарственных препаратах. На модельных растворах проведены исследования по выбору рабочих условий получения аналитических сигналов антибиотиков методами вольтамперометрии. Работа выполнена на вольтамперометрическом анализаторе «СТА» (ООО «ИТМ», г. Томск). Проведены исследования по выбору индикаторного электрода для получения аналитических сигналов антибиотиков широкого спектра действия: тилозина тартрата, цефалексина и гентамицина сульфата. Установлено, что чувствительность определения антибиотиков на различных типах электродов увеличивается в ряду: ГЭ < СУЭ < РПЭ. Аналитический сигнал тилозина тартрата впервые получен на фоне 0,1 моль /дм<sup>3</sup> C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·2HN<sub>3</sub> (рН 6). Установлено, что хорошо воспроизводимые сигналы ЦФ регистрируются в 0,1 моль/дм<sup>3</sup> растворе цитрата натрия. Линейная зависимость градуировочного графика сохраняется в диапазоне концентраций от 0,1 г/дм<sup>3</sup> до 2,0 г/дм<sup>3</sup>. Хорошо воспроизводимые сигналы ГМ регистрируются в 0,1 моль/дм<sup>3</sup> растворе натрия виннокислого - кислого. Линейная зависимость градуировочного графика сохраняется в диапазоне концентраций от 0,1 г/дм<sup>3</sup> до 10,0 г/дм<sup>3</sup>. Предложены простые способы подготовки проб реальных объектов. Методики вольтамперометрических определений лекарственных препаратов просты в исполнении, не требуют больших затрат и могут быть использованы в диапазоне содержаний цефалексина от 0,1 до 2,0 г/дм<sup>3</sup>, тилозина тартрата в диапазоне от 0,1 г/дм<sup>3</sup> до 1,7 г/дм<sup>3</sup> и гентамицина сульфата от 0,1 до 1,5 г/дм<sup>3</sup> (Sr не более 25 %).

## НОВЫЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ МИКРОКОМПОНЕНТОВ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ АРЕНДИАЗОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОДАХ

Слепченко Г.Б., Максимчук И.О., Мезенцева О.Л., Сорокин И.А., Дерябина В.И.

Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет,  
634050, Томск, проспект Ленина, 43, e-mail: microlab@tpu.ru

На сегодняшний день, одним из приоритетных направлений развития методов ВА является разработка (создание) индикаторных электродов, изготовленных из нетоксичных материалов, которые имеют ряд привлекательных свойств, предопределяющих их широкое применение при определении веществ различных классов, к которым относятся и модифицированные электроды.

В работе показана возможность использования нового класса соединений, арендиазоний тозилатов ( $\text{ArN}_2^+\text{OTs}^-$ ), в качестве модификаторов для определения ряда неорганических микроэлементов (I, Se, Sb, Pb, Cd, Ni, Fe, Cu и As), а также органических веществ (молочная кислота, о-фторбензоат и др.) в различных объектах.

Проведены исследования по выбору рабочих условий (фоновый электролит, потенциалы и время электролиза) получения аналитических сигналов микроэлементов методами ВА и изучено их электрохимическое поведение. На основании полученных результатов предложены возможные механизмы реакций протекающих на электродах и разработаны способы определения микроэлементов на органо-модифицированных электродах методами ВА.

Применение органо-модифицированных электродов в режиме «*in situ*» или «*ex situ*» позволило улучшить метрологические характеристики для некоторых элементов (селен, мышьяк и др.) - получение воспроизводимых результатов, либо повышение чувствительности (для ртути, меди, железа иода и др.). Впервые показана возможность количественного ВА-определения препарата противозащипного действия о-фторбензоата (галонал), молочной кислоты на органо- модифицированных электродах.

При определении органических веществ, указанных выше, применяли методы «мягкой» обработки проб. Матрицу отделяли путем гидролиза и высаливания белков с последующим их отделением центрифугированием или фильтрованием. Найдены пути интенсификации пробоподготовки в сложных многокомпонентных системах.

## ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ САМАРИЯ (III) В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ ТЕТРАЦИКЛИНОВ

**Смирнова Т.Д., Желобицкая Е.А., Данилина Т.Г.**

*Саратовский государственный университет,  
410026, Саратов, Астраханская, 83, e-mail: Smirnovatd@mail.ru*

Визуализация молекулярных процессов, связанных с воздействием лекарственных препаратов на организм человека, является перспективным методом исследования, где особое место занимает флуоресценция. Использование в качестве люминесцентных меток хелатов редкоземельных металлов возможно благодаря уникальным свойствам комплексов лантанидов, которые отличаются значительным Stokes'овым сдвигом (более 150 нм), узкими полосами эмиссии (полуширина менее 10 нм), значительным временем жизни (миллисекунды) и высокой фотостабильностью. К флуоресцентным меткам предъявляют особые требования, среди которых высокоинтенсивные абсорбционные свойства, большой квантовый выход, длины волн возбуждения 350-400 нм и эмиссии - более 600 нм. Чаще для таких целей используют разнолигандные комплексы  $\text{Eu}^{3+}$ . Учитывая, что хелаты  $\text{Sm}^{3+}$  характеризуются эмиссией при 650 нм, ( ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ ), что особенно важно для стабильности живой клетки, целью настоящей работы явилось изучение люминесцентных свойств комплексов  $\text{Sm}^{3+}$  в присутствии лекарственных препаратов – антибиотиков тетрациклинового ряда. Установлено, что в нейтральной и слабощелочной средах ионы  $\text{Sm}^{3+}$  образуют с 1,10-фенантролином и теноилтрифторацетоном разнолигандное комплексное соединение с переносом энергии возбуждения. Эффект ко-люминесценции в присутствии второго иона лантанида  $\text{Gd}^{3+}$  позволил дополнительно увеличить интенсивность эмиссии хелата  $\text{Sm}^{3+}$ . Найдены оптимальные условия эффективного переноса энергии в исследуемой системе: кислотность среды, концентрации и соотношения компонентов. Показано, что в присутствии метациклина, хлортетрациклина, доксициклина и тетрациклина наблюдается тушение сенсibilизированной флуоресценции  $\text{Sm}^{3+}$ . Установлен статический механизм тушения, связанный с конкурирующим комплексообразованием.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-99704.

## **СОРБЦИОННО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЛУНИКСИНА В ЛЕКАРСТВЕННОМ ПРЕПАРАТЕ**

**Смирнова Т.Д., Желобицкая Е.А., Данилина Т.Г.**

*Саратовский государственный университет,  
410026, Саратов, Астраханская, 83, e-mail: Smirnovatd@mail.ru*

Флуниксин - нестероидное, противовоспалительное, обезболивающее и жаропонижающее средство, широко используемое в ветеринарии. Фальсификация лекарственных препаратов является актуальной проблемой фармацевтической промышленности для решения которой необходимы простые и доступные способы идентификации и контроля содержания физиологически активных веществ в лекарственных препаратах. Традиционно для таких целей применяют флуориметрический метод, который отличается широким диапазоном определяемых концентраций, высокой чувствительностью и избирательностью. Однако незначительная собственная флуоресценция флуниксина ограничивает возможности люминесцентного определения. Использование в качестве аналитического сигнала сенсibilизированной флуоресценции комплекса тербия (III) с флуниксином в мицеллярной среде Тритон X-100 позволяет в значительной степени расширить возможности метода. Иммуобилизация комплекса на поверхность пластины «Сорбфил АТСХ» способствует упрощению анализа, проведению его в тест-режиме. Установлены оптимальные условия получения максимальной сенсibilизированной флуоресценции комплекса тербия (III) с флуниксином в растворах и на поверхности силикагеля. Для измерения интенсивности флуоресценции в тонком слое силикагеля используют видеоденситометр «Сорбфил» 02-29-50-01 фирмы «Сорбполимер» (Россия), состоящий из осветительной камеры (УФ-365 нм), цветной видеокамеры, платы ввода и захвата изображения, компьютера. Сорбент с нанесенными пробами помещают в осветительную камеру, полученное видеокамерой изображение обрабатывают на компьютере с помощью программы Adobe Photoshop CS3.

Разработана сорбционно-люминесцентная методика определения флуниксина в тестовом режиме в лекарственном препарате «Флунекс» (НИТА-ФАРМ г. Саратов). Диапазон определяемых концентраций  $1.0 \cdot 10^{-4} - 1.5 \cdot 10^{-3}$  М,  $\text{PrO } 5.3 \cdot 10^{-5}$  М (3 $\sigma$ ). Правильность определения контролировали методом «введено-найдено».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-99704.



## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИОНИЗАЦИИ ГАЗОВОЙ ПРОБЫ АКТИВНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ИЗ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА С ПОМОЩЬЮ ВРЕМЯПРОЛЕТНОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРА ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ С ОРТОГОНАЛЬНЫМ УСКОРЕНИЕМ ИОНОВ

**Сулименков И.В.,<sup>а</sup> Брусов В.С.,<sup>а</sup> Зеленев В.В.,<sup>а</sup> Скоблин М.Г.,<sup>а</sup> Козловский В.И.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>Филиал Института энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе  
РАН, 142432, Черноголовка, проспект акад. Семёнова, 1/10, e-mail: ilia@biner.ac.ru

<sup>б</sup>Институт физиологически активных веществ РАН,  
142432, Черноголовка, Северный пр-д, 1

В работе используется созданный авторами ионный источник на основе пеннинговской ионизации исследуемой газовой пробы высоковозбужденными метастабильными атомами инертного газа. Метастабильные атомы газа-реагента, образующиеся в безэлектродном радиочастотном тлеющем разряде, выносятся потоком газа в область ионизации, где смешиваются с газовой пробой. Область ионизации ( $p = 20 - 150$  Па) находится внутри радиочастотного квадрупольного, расположенного в первой ступени вакуумного интерфейса времяпролетного масс-спектрометра высокого разрешения с ортогональным ускорением ионов. Радиочастотное поле квадрупольного существенно повышает эффективность транспортировки образующихся ионов пробы в следующую ступень интерфейса масс-спектрометра.

С помощью программы ANSYS проведено газодинамическое моделирование течения газа-реагента из зоны разряда в область ионизации для анализа влияния профиля потока газа на транспорт метастабильных атомов и время реакции ионизации.

В качестве тестовой газовой пробы использовалась примесь *n*-октана в гелии с молярной концентрацией 0.1 ppm. Сравнение полученных масс-спектров со спектром электронной ионизации *n*-октана из базы NIST показало значительное увеличение доли молекулярного иона в общем ионном токе. Пределы обнаружения *n*-октана при использовании опытной конфигурации ионного источника составили за 1 сек: 0.1 ppm для молекулярных ионов *n*-октана и 0.03 ppm для полного ионного тока. Проведена теоретическая оценка предельной эффективности детектирования газовой пробы в описанном ионном источнике и намечены пути повышения экспериментальной эффективности детектирования.

## МИЦЕЛЛЯРНАЯ ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ОЛЕАНОЛОВОЙ И ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТ

Сумина Е.Г.,<sup>а</sup> Углонова В.З.,<sup>а</sup> Сорокина О.Н.,<sup>б</sup> Сорокина Т.Е.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, 410012, Саратов, Астраханская, 83,  
e-mail: SuminaEG@yandex.ru

<sup>б</sup>Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова, 410012, Саратов, Театральная пл., 1, e-mail: Sorokina-O-N@yandex.ru

Методом восходящей тонкослойной хроматографии (ТСХ) изучены хроматографические свойства некоторых сапонинов (олеаноловой (Ол) и глицирризиновой (Гл) кислот) в мицеллярных (МПФ) подвижных фазах.

Исследования проводили на коммерческих пластинах с полярной (Сорбфил, “Сорб-полимер”, Россия), слабополярной (Полиамид-6, Merk, Германия) и неполярной (RP-18, Merk, Германия) неподвижными фазами (НФ), лучшей из которых является RP-18. В качестве подвижных фаз (ПФ) использовали водно-органические ПФ, содержащие пропанол-1, пропанол-2, бутанол-1, бутанол-2, ацетонитрил, а также водные и модифицированные органическим растворителем растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ), содержащие анионное ПАВ (додецилсульфат натрия, ДДСН), катионное ПАВ (хлорид цетилпиридиния, ЦПХ) и неионное ПАВ (третон X-100, ТХ-100). Исследования показали, что независимо от природы и концентрации ПАВ в водных МПФ сапонины остаются на линии старта. В связи с этим была использована возможность улучшения хроматографических свойств этого типа МПФ путем дополнительного введения в их состав бутанола-1 (25 об. %). Установлено, что для определения Ол и Гл кислот в ОФ ТСХ из всех исследуемых систем оптимальными подвижными фазами являются модифицированные мицеллярные растворы на основе ЦПХ (0.02 М ЦПХ – 25 об.% бутанола-1). Результаты расчетов эффективности и селективности разделения смеси сапонинов показывают, что значения  $N$  в растворе, содержащем ЦПХ, составляют для Ол –  $0.83 \cdot 10^3$ , Гл –  $21 \cdot 10^3$ , что в  $\sim 1.5$  и  $\sim 47$  раз, соответственно, превышает значения  $N$  в водно-бутанольной ПФ. Значение  $\Delta R_f$  в модифицированной МПФ при этом составляет  $\sim 0.15$ , а в бутанольной –  $\sim 0.10$ . Данные системы могут быть использованы для сорбционного концентрирования с применением наноразмерных магнитных частиц.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 15-03-99704.

## СВЯЗЫВАНИЕ ФЕНОЛФТАЛЕИНА $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

Сутягин А.А., Фабер А.А.

Челябинский государственный педагогический университет,  
454074, Челябинск, Бажова, 48, e-mail: sandrey0507@mail.ru

Потенциальными соединениями, способными связывать ароматические молекулы, являются циклодекстрины – циклические олигосахариды. Наличие внутренней гидрофобной полости позволяет им выступать в качестве молекул – хозяев. Образование включений используется в тонком органическом синтезе, для инкапсулирования и межфазного переноса.

С помощью фотометрического метода анализа проведено исследование возможности включения в полость циклодекстрина фенолфталейна. Для построения градуировочного графика использовали стандартные растворы фенолфталейна в щелочной среде и  $\beta$ -циклодекстрина равной концентрации при толщине оптического слоя 3 см и длине волны 500 нм. Для проверки возможности образования соединений включений проводились измерения с аналогичными контрольными растворами, к каждому из которых добавлялся 0,1 мл стандартного раствора циклодекстрина. Полученные данные представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Зависимость оптической плотности растворов от концентрации фенолфталейна

|                                            |   |       |       |       |       |       |
|--------------------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| Объем стандартного раствора фенолфталейна  | 0 | 0,1   | 0,2   | 0,3   | 0,4   | 0,5   |
| Оптическая плотность контрольного раствора | 0 | 0,245 | 0,381 | 0,521 | 0,621 | 0,744 |
| Оптическая плотность раствора 0,1 мл ЦД    | 0 | 0,149 | 0,249 | 0,386 | 0,51  | 0,649 |
| Оптическая плотность раствора 0,2 мл ЦД    | 0 | 0,173 | 0,298 | 0,443 | 0,57  | 0,684 |

Таким образом, в присутствии циклодекстрина оптическая плотность растворов уменьшается из-за включения молекул фенолфталейна в полость и уменьшения его свободной концентрации. Проведенный по градуировочному графику расчет показал, что при равных концентрациях циклодекстрина и фенолфталейна наблюдается связывание 2:1. При увеличении концентрации фенолфталейна, связывание увеличивается и составляет 1:1 при любых концентрациях последнего.

При увеличении концентрации циклодекстрина в 2 раза (соотношение циклодекстрин : фенолфталейн 2:1) связывание уменьшается и составляет 1:0,15, а при увеличении концентрации фенолфталейна 1:0,3. Это говорит о том, что молекула фенолфталейна связывается сразу несколькими молекулами циклодекстринов. Этот факт подтверждается тем, что при повышении концентрации циклодекстрина даже при эквимольных соотношениях циклодекстрин : фенолфталейн связывание 1:1 не наблюдается.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ ПРИСУТСТВИЯ АЗОТА В УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ**

**Табakov Я.И., Григорович К.В.**

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 49, e-mail: YTabakov@gmail.com*

В связи с повышением требований к качеству поставляемого металла необходимо развитие существующих, аналитических методов контроля форм присутствия газообразующих примесей в стали, таких как кислород, азот и водород.

В зависимости от того, в каком виде находится азот в стали – в составе твердого раствора внедрения или в виде различных азотсодержащих фаз, его влияние будет различаться. В растворенном виде азот может снижать пластичность стали или приводить, например, в рельсовой стали к образованию контактно-усталостных дефектов, зарождающихся на труднодеформируемых нитридах титана.

В настоящее время не существует методов, которые позволили бы количественно, с высокой точностью, оценить фазовый состав азота в стали. Лишь применяя комплекс аналитических методов определения неметаллических включений можно получить картину о фазовом составе азотсодержащих соединений в металле, что является сложной задачей. Поэтому поиск новых или развитие существующих методов, которые позволят достаточно точно и быстро определить фазовый состав нитридов в стали является актуальным в настоящее время.

Одним из перспективных методов является метод термоэкстракции в графитовом тигле в токе несущего газа получивший развитие в 70-е годы прошлого века. В настоящее время этот метод широко применяется для анализа оксидных включений в сталях и сплавах. Преимуществом этого метода является высокая точность определения, сравнительная простота выполнения и быстрота анализа.

В ходе настоящей работы разработана экспресс-методика определения растворенного азота в углеродистой стали на примере кордовой и арматурной стали. Показана возможность применения метода термоэкстракции в несущем газе для определения фазового состава азотсодержащих неметаллических включений в стали.

## АНАЛИТИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ CALS-СИСТЕМ КОМПЬЮТЕРНОГО МЕНЕДЖМЕНТА КАЧЕСТВА

Трохин В.Е., Трынкина Л.В., Дикарева Ю.М., Бессарабов А.М.

ПАО Научный центр «Малотоннажная химия»,  
107564, Москва, Краснобогатырская, 42, e-mail: dikarevajulia@gmail.com

Автоматизированная разработка технических условий требует использования одной из самых перспективных систем компьютерной поддержки — CALS-технологии (Continuous Acquisition and Life cycle Support — непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта)<sup>1</sup>. При создании первой очереди CALS-системы технических условий были рассмотрены важнейшие для химиков-аналитиков информационные категории: «показатели качества» и «методы контроля». Для поддержки категории «методы контроля» используется разработанная нами CALS-система компьютерного менеджмента качества (КМК-система)<sup>2</sup>, включающая 4 информационных уровня: анализируемое вещество, показатели качества, методы анализа, аналитические приборы.

На 1-м уровне КМК-системы рассматриваются особо чистые объекты контроля<sup>3</sup>. На 2-м уровне проводится структурирование по каждому анализируемому веществу с целью группировки по областям применения и кластерам «показатели качества». На 3-м уровне занесены в базы данных методы анализа и пробоподготовки. Последний, 4-й уровень иерархии связан с аналитическим оборудованием. Все методы анализа и приборы структурированы по 4-м кластерам «показатели качества»: содержание основного вещества, катионы металлов, анионы и взвешенные частицы.

По результатам компьютерного аналитического мониторинга осуществляется производство и реализация широкого ассортимента органических растворителей<sup>4</sup> и неорганических кислот особой чистоты на АО «ЭКОС-1» и ПАО НЦ «Малотоннажная химия».

### Литература

1. Bessarabov A., Kvasyuk A. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2015, **17**, 1365
2. Trokhin V., Bessarabov A., Sevastyanov D., Trynkina L., Stepanova T., Vendilo A. *Chemical Engineering Transactions*. 2013, **35**, 1411.
3. Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. - М.: Наука, 2003. - 236с.
4. Vendilo A.G., Trokhin V.E., Trynkina L.V., Bessarabov A.M. *XIX Mendeleev congress on general and applied chemistry, Volgograd, Russia, 25-30 September*. 2011, **4**, 287.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-07-00823.

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАРБИДНЫХ ФАЗ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ ПОСЛЕ ТЕРМООБРАБОТКИ**

**Трубачев А.В.,<sup>а</sup> Трубачева Л.В.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>*Удмуртский научный центр УрО РАН,  
426067, Ижевск, Т.Барамзиной, 34, e-mail: udnc@udman.ru*

<sup>б</sup>*Удмуртский государственный университет, 426034, Ижевск, Университетская, 1*

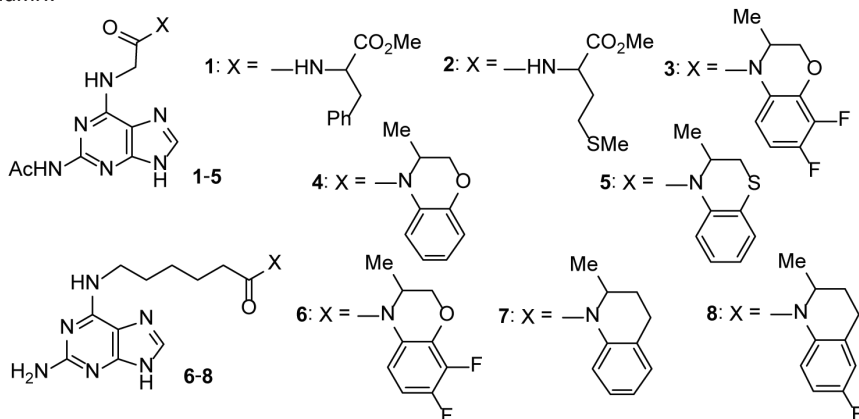
Термообработка (ТО) сталей является одним из наиболее эффективных технологических регламентов, позволяющих формировать необходимый спектр их свойств, при этом изменение качественного и количественного состава поверхностных карбидных фаз в результате термообработки оказывает существенное влияние на эксплуатационные характеристики соответствующих изделий. Исследовано электрохимическое поведение карбидов различного состава ( $MC$ ,  $M_3C$ ,  $M_6C$ ), формирующихся в поверхностных слоях инструментальных углеродистых сталей (на примере стали У10А) в процессе закалки при различных температурах с последующим отпуском. Установлено, что на анодных вольтамперограммах стали, полученных в 40% растворе NaOH (область сканирования потенциала от -1,0 В до +0,2 В,  $v=1$  мВ/с) при -0,55 В фиксируется четкий пик тока карбида  $M_3C$ . Пик тока карбида  $M_6C$  ( $E=-0,42$  В) выражен незначительно, а карбид  $MC$  образует лишь небольшую волну в области потенциалов от -0,18 до -0,02 В, что можно использовать для количественной оценки содержания карбида  $M_3C$ . Показано, что хорошо выраженный аналитический сигнал карбида  $M_6C$  формируется при  $v=80$  мВ/с, в этих условиях пик тока  $M_3C$  проявляется слабо, а сигнал  $MC$  отсутствует. Найдено, что в 10% растворе ортофосфорной кислоты при  $v=80$  мВ/с в области потенциалов от +1,3 до +1,2 В проявляется один пик тока карбида  $MC$ . На основании полученных результатов сделан вывод о том, что в образцах стали без ТО карбиды  $MC$  не присутствуют, а в закаленных образцах количество образовавшихся  $MC$  становится одинаковым после отпуска. Содержание карбида  $M_3C$  с ростом температуры закалки возрастает, аналогичная зависимость наблюдается и для карбида  $M_6C$ . Таким образом, установлены оптимальные условия экспрессного электрохимического контроля содержания карбидных фаз в поверхностных слоях инструментальных углеродистых сталей и показана возможность его реализации при отработке режимов закалки и отпуска сталей для формирования соответствующих свойств металла.

## ВЭЖХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНАНТИОМЕРНОГО СОСТАВА НОВЫХ КОНЬЮГАТОВ 2-АМИНОПУРИНА

**Тумашов А.А., Низова И.А., Вигоров А.Ю., Груздев Д.А., Левит Г.Л.,  
Краснов В.П., Чарушин В.Н.**

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: ca@ios.uran.ru*

Нами были разработаны методы синтеза конъюгатов 2-аминопурина с аминокислотами<sup>1</sup> и хиральными гетероциклическими аминами<sup>2</sup>. Поскольку биологическая активность хиральных соединений существенно зависит от их конфигурации, целью данной работы являлась разработка хроматографических условий для определения энантиомерного состава конъюгатов *N*-(2-аминопурин-6-ил)глицина и *N*-(2-аминопурин-6-ил)-6-аминогексановой кислоты с аминокислотами и хиральными гетероциклическими аминами.



Исследование энантиомерного состава соединений **1-8** проводили на хиральных колонках (*S,S*)-Whelk-01 и Kromasil Cellucoat. В результате проведенных исследований определены оптимальные условия ВЭЖХ анализа (хроматографические колонки, система растворителей, скорость элюирования), которые позволили добиться успешно-го разделения энантиомеров такого рода соединений.

### Литература

1. Краснов В.П., Вигоров А.Ю., Груздев Д.А., Левит Г.Л., Дёмин А.М., Низова И.А., Тумашов А.А., Садретдинова Л.Ш., Горбунов Е.Б., Чарушин В.Н. *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2015, 2106.
2. Krasnov V.P., Gruzdev D.A., Chulakov E.N., Vigorov A.Yu., Musiyak V.V., Matveeva T.V., Tumashov A.A., Levit G.L., Charushin V.N. *Mendeleev Commun.*, 2015, **25**, 412.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 14-13-01077.

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ДИТИОФОСФОНАТОВ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Тураев Х.Х., Алимназаров Б.Х., Эшкурбонов Ф.Б., Бойтураева М.Т.

Термезский государственный университет,  
190111, Узбекистан, Термез, Ф.Ходжаев, 43, e-mail: hhturaev@rambler.ru

Спиртовые и водные растворы дитиокислот фосфора абсорбируют в дальней УФ области. Замена алкоксигруппы у атома фосфора на алкилгруппу вызывает небольшой bathochромных сдвиг максимума полосы поглощения, отнесенной к  $\pi-\pi^*$  переходу:  $(C_2H_5O)_2PS_2$ -228 нм,  $CH_3(C_2H_5O)_2PS_2$ -230 нм,  $(C_2H_5)_2PS_2$ -233 нм.

Спектры комплексов с укомплексованными d-орбиталями не содержит информации о строении комплексов и тем не менее представляют интерес, в частности, для аналитической практики.

В электронных спектрах дитиофосфонатов металлов наблюдается полосы поглощения, характерные для комплексов с ДТФ и ДТФИ, но смещенные относительно дитиофосфатов в длинноволновую область. В гомологическом ряду дитиофосфонатов спектры поглощения комплексов идентичны.

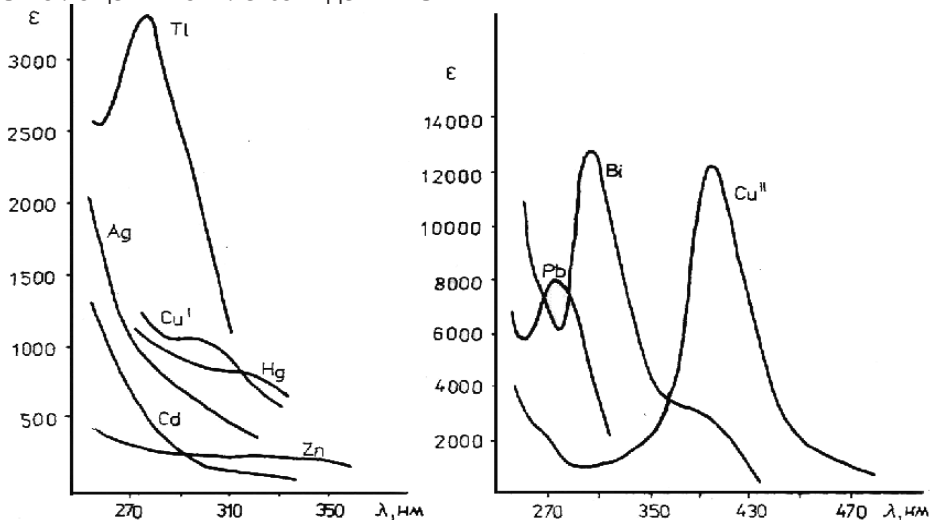


**Рисунок 1.** Электронные спектры O - этил - метилдитиофосфонатов непереходных металлов и меди (II) в хлороформе.

Спектры поглощения O - этил - метилдитиофосфонатов непереходных металлов в хлороформе приведены на рисунке. Интенсивность поглощения комплексов цинка, кадмия, ртути, серебра, меди (электронная конфигурация  $d^{10}$ ) монотонно убывает с увеличением длины волны.



## ОПТИМАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАБОРАТОРНЫХ АНАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ (В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ)

Тыщенко В.А.,<sup>а,б</sup> Занозин И.Ю.,<sup>а</sup> Спиридонова И.В.,<sup>а</sup>  
Бабинцева М.В.,<sup>а</sup> Занозина И.И.<sup>а,б</sup>

*<sup>а</sup>ПАО «Средневолжский научно-исследовательский институт  
по нефтепереработке», 446200, Новокуйбышевск, Научная, 1,  
e-mail: zanozinaii@svniinp.ru*

*<sup>б</sup>Самарский государственный технический университет,  
443100, Самара, Первомайская, 18*

Российский рынок поставщиков лабораторного оборудования насыщен зарубежными анализаторами и отечественными приборами для оценки качества нефти и нефтепродуктов. Задача оснащения химико-аналитической, испытательной или исследовательской лаборатории из-за множества модификаций типового оборудования и практически отсутствия маркетинговых исследований рынка продаж встает в ранг сложных. Кроме того, перед закупкой оборудования необходимо детальное изучение нормативной документации на объекты исследования с регламентируемыми показателями качества и диапазонами измеряемых величин; методы испытания, обеспечивающие точность и надежность измерений; анализаторы, аппаратно-программные комплексы, лабораторные установки, стенды и т.д.

Специалисты института основываясь на многолетнем опыте выполнения «ходовых» испытаний, аналитического сопровождения технологических процессов нефтепереработки, углубленных физико-химических исследованиях нефтей, как перерабатываемых на НПЗ РФ, так и добываемых на различных месторождениях страны, ближнего и дальнего зарубежья, и в зависимости от количества (несколько кг или 100 грамм) объекта, разрабатывают и реализуют Программы исследований с указанием методов, методических вариантов, приемов прогнозирования.

В настоящее время отечественные НПЗ успешно идут путем модернизации с вводом в эксплуатацию современных процессов, требующих сырья «особой чистоты». Поэтому лабораторный парк пополняется чувствительными анализаторами (импортными) для определения микросодержаний S-, O-, N-, Cl-содержащих соединений, металлов и др. Идеальная перспектива отраслевого аналитического контроля - организация центров компетенций по унификации методического и приборного обеспечения контроля качества сырья, технологических потоков и целевых товарных продуктов. Изучение перспективного нефтесырья – область деятельности научных центров.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ 1-МЕТИЛ-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛА МЕТОДОМ ВЭЖХ НА ПОРИСТОМ ГРАФИТИЗИРОВАННОМ УГЛЕРОДНОМ СОРБЕНТЕ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ**

**Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Попов М.С.**

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
163002, Архангельск, наб. Северной Двины, 17, e-mail: uluanovskij\_n@mail.ru*

1-метил-1Н-1,2,4-триазол (МТ) является одним из основных и наиболее стабильных конечных продуктов трансформации высокотоксичного ракетного топлива (1,1-диметилгидразина). В связи с этим, МТ может выступать в качестве своеобразного маркера загрязнения объектов окружающей среды в результате ракетно-космической деятельности, а разработка экспрессных, селективных и высокочувствительных методов его определения является весьма актуальной.

Существующие подходы к определению 1-метил-1Н-1,2,4-триазола методом ВЭЖХ в режиме обращено-фазовой и ионной хроматографии характеризуются низкими факторами удерживания ( $k' \leq 1$ ) аналита. В данном случае невозможно полное отделение от матрицы при анализе сложных объектов. Альтернативой обращено-фазовым неподвижным фазам является пористый графитизированный углеродный сорбент, характеризующийся смешанным механизмом удерживания.

Целью работы являлось разработка нового подхода к определению 1-метил-1Н-1,2,4-триазола методом ВЭЖХ с разделением на колонке Нуперсарб с последующим масс-спектрометрическим детектированием.

В ходе работы изучено поведение аналита на колонке Нуперсарб в зависимости от состава элюента, ионной силы и величины pH. Проведена оптимизация условий хроматографического разделения и масс-спектрометрического детектирования с применением химической ионизации при атмосферном давлении в режиме генерации положительных ионов.

Достигнутый предел обнаружения для 1-метил-1Н-1,2,4-триазола составляет 0,1 мкг/л без дополнительной стадии концентрирования.

Разработанный подход успешно апробирован на реальных объектах: природных водах и вытяжках из почв. Показано отсутствие мешающего влияния со стороны матрицы. Погрешность определения не превышает 20%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-60159 мол\_а\_дк

## КОМБИНИРОВАННЫЙ ПОРТАТИВНЫЙ ФОТОМЕТР

**Фабелинский Ю.И., Симакина Я.И.**

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,  
119991, Москва, Косыгина 19, e-mail: yana.igorevna@list.ru*

Количественное определение ионов металлов является серьезной проблемой, наиболее заинтересованными в решении которой являются медицина, экология, пищевая промышленность. Один из подходов – разработка тест-методов. При очевидных достоинствах этот подход ограничивается получением качественных или полуколичественных результатов, чего часто бывает недостаточно для решения многих практических задач. Другой подход основан на применении недорогих портативных приборов, позволяющих получать более точные результаты. В большинстве случаев такие приборы способны определять только узкий круг соединений или определение сопряжено с трудоемкой пробоподготовкой. Поэтому разработка подходов, сочетающих в себе многоэлементность анализа, простоту, приемлемую стоимость прибора, достаточно высокие достигаемые показатели аналитических характеристик, «неприхотливость» пробоподготовки, остается актуальным направлением.

Нами разработан универсальный фотометр для внелабораторного анализа. Устройство представляет собой приставку к вычислительному устройству на платформе WINDOWS – десктоп или ноутбук, имеющему интерфейс USB. Этот интерфейс обеспечивает как информационный обмен, так и питание постоянным током (+5 В; 500 мА). Фотометр построен на светодиодной технике и включает в себя фотометрическую головку для измерения коэффициента диффузного отражения, разработанную ранее [1], и фотометрическое устройство для определения коэффициента пропускания. Прибор влаго- и пылезащитного исполнения, что позволит работать в полевых условиях.

Проведены испытания фотометра, определены аналитические характеристики метода (чувствительность, воспроизводимость, динамический диапазон определяемых концентраций ионов) при определении токсичных металлов, в частности, меди, марганца, свинца на уровне не выше 0,1 мкг/мл в сложных объектах разработанными методами.

### ***Литература***

1. Щербакова Я.И., Михайлова А.В., Фабелинский Ю.И. Фотометр диффузного отражения. Полезная модель № 125337.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-01114\16.

## НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО КОНТРОЛЯ ТОКСИКО-ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ВОДЫ

Черкасова Т.А., Мизиев М.А., Куготова М.М.

*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,  
125047, Москва, Миусская пл., 9, e-mail: magomed.miziev@mail.ru*

Используемые средства визуальной индикации в экспрессном анализе контроля состояния окружающей среды имеют достаточно большой разброс в диапазоне погрешностей определения<sup>1,2</sup>.

Новые твердофазные цветные индикаторы после оцифровки цвета и оценки точности методик экспрессного анализа были апробированы на ряде водных объектов. Показана возможность точного и быстрого определения токсико-экологического состояния воды различной природы непосредственно на объекте<sup>3,4</sup>.

**Таблица 1.** *Параметры точности определения pH с новым материалом*

| pH                                      | Хср. | ст.откл. | % отн. |
|-----------------------------------------|------|----------|--------|
| pH ср.<br>(в диапазоне значений<br>2-8) | 2,05 | 0.03     | 1.4    |
|                                         | 3,32 | 0.04     | 1.2    |
|                                         | 4,96 | 0.03     | 0.6    |
|                                         | 7,81 | 0.03     | 0.3    |

**Таблица 2.** *Параметры точности определения R, G, B с новым материалом*

| pHср. | Хср. |     |     | ст.откл. |      |      | % отн. |      |     |
|-------|------|-----|-----|----------|------|------|--------|------|-----|
|       | R    | G   | B   | R        | G    | B    | R      | G    | B   |
| 2,05  | 244  | 109 | 1.5 | 2.07     | 0.90 | 8.40 | 5.0    | 1.0  | 0.3 |
| 3,32  | 246  | 139 | 3.0 | 1.3      | 0.9  | 0.32 | 3.4    | 1.2  | 1.5 |
| 4,96  | 241  | 183 | 10  | 0.6      | 2.2  | 0.8  | 1.6    | 4.1  | 1.2 |
| 7,81  | 141  | 116 | 27  | 0.09     | 0.12 | 0.26 | 13.0   | 14.4 | 7.0 |

Оттенки цвета сохраняются в течение двух лет, индикаторы пригодны для много-разового использования в широком диапазоне температур.

### **Литература**

1. Островская В.М., Сергеев С.М., Шарапа О.В. Патент 2489715 РФ, 2013.
2. Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Логинова Л.П. и др. Вестник Харьковского национального университета. 2005. Химия. Вып.13(36). С. 67-82.
3. Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А., Кумпаненко И.В., Елинек А.В. Химическая физика, 2007, Т.26, №10, С.60-67
4. Климин О.А., Черкасова Т.А., Лейкин Ю.А. Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12, Вып.5, С.746-751

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Минобрнауки, 5.2598.2014/К.

## ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ БЭТА-АГОНИСТОВ В ПЬЕЗОКВАРЦЕВЫХ СЕНСОРАХ

Чернышова В.Н., Бессонов О.И., Ермолаева Т.Н.

*Липецкий государственный технический университет,  
39860, Липецк, Московская 30, e-mail: [etn@stu.lipetsk.ru](mailto:etn@stu.lipetsk.ru)*

Изучена возможность использования полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО), синтезированными в виде сферических микро и наночастиц или пленок на поверхности электрода сенсора, предназначенного для определения бэта-агонистов (рактопамин, кленбутерол, сальбутамол) в пищевой продукции.

Оптимизированы условия синтеза пленок ПМО непосредственно на поверхности электрода пьезоэлектрического сенсора методами фотополимеризации и электрополимеризации. Показано, что на концентрацию поверхностных «сайтов» распознавания пленок, формируемым методом фотополимеризации влияют природа и концентрация функционального и кросс-мономеров, инициатора полимеризации. Отмечено, что наиболее высокими степенями импринтинга характеризуются электрогенерированные пленки ПМО на основе полипиррола или сополимера пиррола и анилина. Степень импринтинга  $\beta$ -агонистов оценивали методом пьезокварцевого микровзвешивания по разности между массой пленки ПМО до и после удаления молекулы темплата, а также по удельной концентрации молекулярных отпечатков ( $R$ , моль/см<sup>2</sup>) и концентрационной чувствительности сенсора ( $S$ , Гц · мл/нг). Оценка селективности сенсоров с помощью коэффициентов кросс-реактивности ( $CR$ , %) показала возможность определения индивидуальных  $\beta$ -агонистов в присутствии  $\beta$ -лактамных антибиотиков и других соединений родственной структуры.

Изучены условия синтеза наночастицы ПМО рактопамина, кленбутерола и сальбутамола методами преципитации, микроэмульсионной и «core-shell» полимеризации. Оценена возможность использования для создания распознающего слоя сенсора нано- и микросфер ПМО рактопамина, кленбутерола и сальбутамола. Иммобилизацию частиц на поверхности сенсора осуществляли методом «spin-coating» из растворов, содержащих цианоакриловый эфир.

Сенсоры апробированы при анализе биологических жидкостей и мяса птицы, приведены метрологические характеристики (предел обнаружения, диапазон определяемых концентраций), оценена возможность регенерации распознающего слоя сенсора.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 13-03-97505.

**ЭНАНТИОМЕРЫ 3,3-ДИМЕТИЛ-1-(3,4-ДИМЕТОКСИФЕНИЛ)-3,4-ДИГИДРОФЕРРОЦЕНО[с]ПИРИДИНА**

**Чулаков Е.Н.,<sup>а</sup> Рожкова Ю.С.,<sup>б</sup> Плеханова И.В.,<sup>б</sup> Тумашов А.А.,<sup>а</sup> Садретдинова Л.Ш.,<sup>а</sup>  
Слепухин П.А.,<sup>а</sup> Шкляев Ю.В.,<sup>б</sup> Краснов В.П.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, С.Ковалевской, 22, e-mail: chulakov@ios.uran.ru

<sup>б</sup>Институт технической химии УрО РАН, 614013, Пермь, Академика Королева, 3

Планарно-хиральные ферроцены представляют интерес в качестве катализаторов различных асимметрических реакций.

Целью настоящей работы являлось получение энантиомеров 3,3-диметил-1-(3,4-диметоксифенил)-3,4-дигидроферроцено[с]пиридина. Исходный ферроценопиридин получен взаимодействием 2-метил-1-ферроценилпропан-1-ола с 3,4-диметоксibenзонитрилом в условиях катализа  $\text{MeSO}_3\text{H}$ .

Разделение рацемической смеси проводили методом хиральной ВЭЖХ: колонка Chiralcel OD-H (250×20 мм), детектирование при 230 нм, скорость потока элюента 10 мл/мин, элюент гексан-*i*PrOH-MeOH 50:0.8:0.2. Времена удерживания энантиомеров составили 25.0 и 29.3 мин. В результате разделения индивидуальные энантиомеры (*ee* >99.8 %) были получены с выходами 32 и 34%.

Абсолютную конфигурацию энантиомеров определяли методом PCA (рис. 1). Согласно полученным данным, первый изомер ( $\tau_1$  25.0 мин) имеет конфигурацию  $R_p$ , а второй изомер ( $\tau_2$  29.3 мин) имеет конфигурацию  $S_p$ .

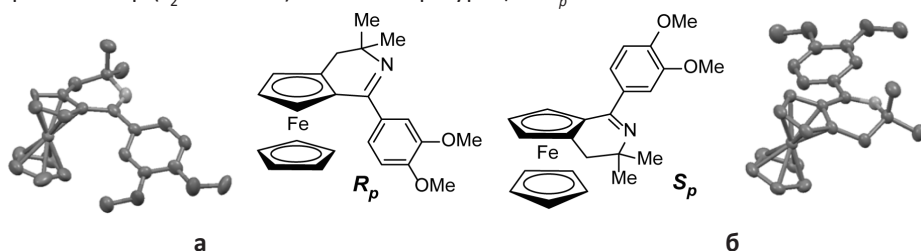


**Рисунок 1.** PCA первого (а) и второго (б) энантиомеров 3,3-диметил-1-(3,4-диметоксифенил)-3,4-дигидроферроцено[с]пиридина

Энантиомеры производного ферроцено[с]пиридина могут быть использованы для создания на их основе катализаторов асимметрического синтеза.

**ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ,  
НА РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОМ МАГНИТНОМ СПЕКТРОМЕТРЕ**

**Шабанова И.Н., Трапезников В.А., Терехова Н.С., Чаусов Ф.Ф.**

*Физико-технический институт УрО РАН,  
42600, Ижевск, Кирова, 132, e-mail: xps@fti.udm.ru*

Одна из основных существующих в настоящее время гипотез формирования материалов основана на межатомном взаимодействии исходных компонентов и их содержании. Главная роль в диагностике материалов принадлежит рентгеновским методам. В связи с этим приобретает особую актуальность развитие метода рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС).

Контроль на атомном уровне промежуточных и конечных результатов создания новых материалов с улучшенными характеристиками проводился на рентгеноэлектронном магнитном спектрометре. В настоящее время в мире создаются электростатические электронные спектрометры. Магнитные спектрометры раньше создавались в Швеции под руководством Нобелевского лауреата К.Зигбана, но после его смерти это направление исчезло. В России оно сохранилось под руководством ученика К.Зигбана профессора В.А.Трапезникова.

Магнитный анализатор конструктивно отделен от вакуумной камеры спектрометра, что позволяет применять различные способы воздействия на образец (от температуры жидкого гелия, до температур плавления металлов), сопровождающиеся интенсивным выделением агрессивных газовых потоков без ущерба для фокусирующих свойств прибора. В магнитных спектрометрах имеет место постоянство светосилы, разрешающей способности во всей энергетической области, включая спектры валентных полос.

В работе методом рентгеноэлектронной спектроскопии на приборе с магнитным энергоанализатором изучались полимерные материалы, модифицированные металл/углеродными наноструктурами. Был определен оптимальный состав и концентрация металл/углеродных наноструктур для максимального изменения структуры и улучшения эксплуатационных свойств изученных материалов.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН 2015-2017 гг., проект 15-9-2-50.

## РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ЛИТИЙ-БОРАТНЫХ СТЕКОЛ

Шавкунова А.Е., Шардаков Н.Т.*Уральский федеральный университет,  
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: shavkunova-ae@yandex.ru*

Цель работы состояла в исследовании возможности использования рентгенофлуоресцентного метода анализа для определения состава боратных стекол.

Была изучена зависимость интенсивности рентгенофлуоресцентного излучения от атомной доли Al, Si, Ti, V, Mn и Fe, введенных в литий-боратное стекло  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  виде отдельных оксидов или в виде их смеси – стандартного образца шамота соK2г.

Показано, что интенсивность рентгенофлуоресцентного излучения элементов, введенных в стекло виде отдельных оксидов, линейно зависит от атомной доли этих элементов

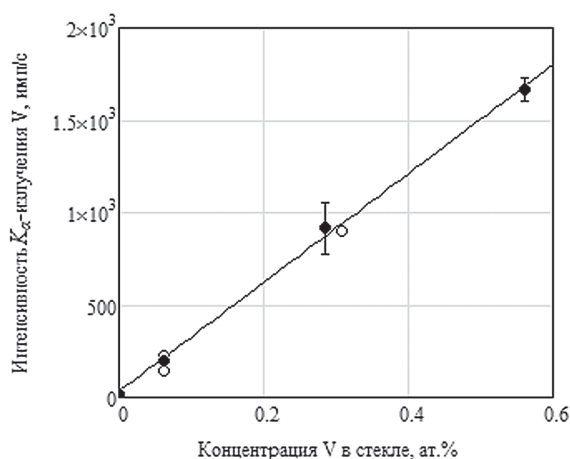


**Рисунок 1.** Зависимость интенсивности  $VK\alpha$ -излучения от атомной доли ванадия в стекле  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ; ● – ванадий вводился в виде оксида  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; ○ – ванадий вводился в виде оксидов  $\text{V}_2\text{O}_3$  или  $\text{VO}_2$ ; — градуировочный график, построенный по данным для  $\text{V}_2\text{O}_5$



## ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЦЕТИЛЦИСТЕИНА НА КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ С ВКЛЮЧЕННЫМИ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНАМИ

Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Челнокова И.А., Демина В.Д., Будников Г.К.

*Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Химический институт  
им.А.М. Бутлерова, 420008, Казань, Кремлевская 18, e-mail: anna.gedmina@mail.ru*

Ацетилцистеин (АЦ) является широко распространенным лекарственным средством, применяющимся в клинической практике в качестве отхаркивающего и противовоспалительного препарата. В связи с ростом количества препаратов, в том числе содержащих АЦ, создание и внедрение более совершенных и экспрессных методов контроля состава и качества лекарственных препаратов является актуальной задачей.

В настоящей работе изучено электрохимическое окисление ацетилцистеина на электроде из стеклоуглерода (СУ), модифицированном металлофталоцианинами (МРС). Имобилизацию МРС на поверхности электрода осуществляли, используя метод электрохимической полимеризации из комплексов тетрасульфоталоцианина никеля (II), образованием самоорганизующихся монослоев фталоцианинов железа (II), а также композитных полимерных пленок из полианилина с включенными тетрасульфоталоцианином меди (II).

Установлено, что наибольший электрокаталитический эффект, выраженный в многократном приросте тока окисления медиатора в присутствии АЦ, наблюдается на ХМЭ с самоорганизующимся монослоем фталоцианина железа (II), образующимся вследствие аксиального взаимодействия макромолекулы с самоорганизующимся слоем 4-меркаптопиридина на частицах золота, осажденных на СУ (FePC-MPyg-Au-SU). Предложена схема механизма и рассчитаны кинетические параметры электроокисления АЦ на электроде FePC-MPyg-Au-SU. Определены условия формирования самоорганизующегося монослоя фталоцианина железа (II), при которых регистрируется максимальный электрокаталитический эффект.

Разработан способ вольтамперометрического определения АЦ на электроде FePC-MPyg-Au-SU. Нижняя граница определяемых содержаний АЦ составляет  $5 \times 10^{-7}$  М. Предложенный способ был использован для определения АЦ в лекарственных средствах.

## **АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ КОФЕИНА НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ КОМПОЗИТОМ НА ОСНОВЕ СМЕШАНОВАЛЕНТНЫХ ОКСИДОВ РУТЕНИЯ И КОБАЛЬТА В УСЛОВИЯХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ИНЖЕКЦИОННОГО АНАЛИЗА**

**Шайдарова Л.Г., Челнокова И.А., Ильина М.А., Будников Г.К.**

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, химический Институт  
им. А.М.Бутлерова, 420008, Казань, Кремлевская, 18,  
e-mail: Degteva\_marina@rambler.ru*

Анализ в потоке жидкости является одним из распространенных способов автоматизации процесса. В последнее время в лабораторной практике стали широко применять различные варианты проточных методов анализа, в том числе последовательный инжекционный анализ (SIA). Использование химически модифицированных электродов (ХМЭ) в качестве амперометрического детектора в проточной системе позволяет проводить высокочувствительное определение аналитов.

Изучена электрокаталитическая активность композита на основе оксидов рутения и кобальта ( $\text{RuO}_x\text{-CoO}_x$ ), осажденного на поверхности планарного углеродного электрода (ПЭ), при электроокислении кофеина в стационарном режиме и в условиях SIA.

В нейтральной среде на немодифицированном ПЭ кофеин окисляется в далекой области потенциалов (при  $E > 1.50$  В). Установлено, что композит  $\text{RuO}_x\text{-CoO}_x$ , электроосажденный на поверхность ПЭ, проявляет каталитическую активность при окислении кофеина. Использование ХМЭ ведет к уменьшению перенапряжения окисления кофеина и увеличению тока по отношению к току модификатора.

Показана возможность использования электрода  $\text{RuO}_x\text{-CoO}_x\text{-ПЭ}$  в качестве амперометрического детектора в условиях SIA. Изучено влияние гидродинамических и электрохимических параметров проточной системы на величину аналитического сигнала. На основе полученных данных установлены рабочие условия регистрации SIA-сигнала на ХМЭ. Линейная зависимость SIA-сигнала от концентрации кофеина наблюдается в интервале от  $5 \times 10^{-7}$  до  $5 \times 10^{-3}$  М. Следует отметить высокую сходимость результатов анализа в проточной системе ( $S_r < 2.0$  %). Разработанный способ использован для определения кофеина в лекарственных средствах.

Полученные результаты указывают на преимущества SIA по сравнению с другими проточными методами, которые проявляются в значительном уменьшении расхода фоновых электролита и аналита, а так же в увеличении чувствительности метода.

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ АЭС-ИСП С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ

Шилова А.В., Киреева Т.В., Дроздов А.В.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,  
644040, Омск, Нефтезаводская, 54, e-mail: anya\_nauka@mail.ru*

Вольфрамированные оксиды циркония и алюминия с нанесенными на их поверхность дисперсными частицами платины, относятся к числу бифункциональных катализаторов, получивших широкое распространение в промышленной нефтепереработке. Каталитические и кислотные свойства катализаторов сильно зависят не только от природы модифицирующего аниона и металлического компонента, но и от их содержания<sup>1,2</sup>. В связи с этим разработка методики количественного анализа катализаторов состава  $\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  и  $\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$  является актуальной задачей.

В ходе проведенных исследований были выбраны условия разложения исследуемых катализаторов под действием микроволнового излучения и определения содержания вольфрама и платины в полученных растворах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП).

Было установлено, что появление фазы  $\text{WO}_3$  в катализаторах с содержанием вольфрамат-анионов более 20 % мас., приводит к ухудшению их растворимости в условиях микроволнового нагрева.

На примере сухой модельной смеси состава  $\text{Pt}/\text{WO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$  показано, что относительная погрешность определения платины и вольфрама методом АЭС-ИСП в выбранных условиях анализа не превышает 2%, относительное стандартное отклонение составляет не более 0,02.

### **Литература**

1. Лавренов А.В., Басова И.А., Казаков М.О., Финевич В.П., Бельская О.Б., Булучевский Е.А., Дуплякин В.К. // *Российский химический журнал*. 2007. №4. С.75-85.
2. Кузнецова Л.И., Казбанова А.В., Кузнецов П.Н. // *Нефтехимия*. 2013. Т.53. №5. С.364-368.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН, 8.

## ВЫБОР ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА ДЛЯ ИСП-АЭС АНАЛИЗА СУЛЬФИДНОГО СЫРЬЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Шуняев К.Ю., Евдокимова О.В., Печищева Н.В., Майорова А.В.**

*Институт металлургии УрО РАН,  
620016, Екатеринбург, Амундсена, 101, e-mail: k\_shun@mail.ru*

Одним из популярных методов улучшения точности и воспроизводимости результатов анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой является внутренняя стандартизация. Затраты труда, времени, расходных материалов при экспериментальном подборе внутреннего стандарта (IS) можно снизить, если использовать термодинамическое моделирование.

В работе<sup>1</sup> был осуществлен выбор оптимального способа подготовки проб сульфидного сырья цветных металлов к ИСП-АЭС анализу, проведен выбор спектральных линий аналитов. Целью данной работы являлась оценка с помощью термодинамического моделирования матричного влияния и эффективности использования IS для компенсации флуктуаций операционных параметров ИСП-АЭС спектрометра при определении компонентов сульфидного сырья цветных руд: Ag, Au, Si, Fe, Cu, Co, Ni, S, Ca, Mg.

В качестве моделируемой системы был взят раствор, полученный после пробоподготовки образцов медной/полиметаллической руды с усредненным химическим составом. С помощью программного комплекса «Terra» был рассчитан равновесный состав плазмы при варьировании операционных параметров ИСП-АЭС спектрометра (температуры плазмы  $T$  (5500-8500 K); расхода пробоподающего потока аргона  $V_{Ar}$  (0.6 - 1.0 дм<sup>3</sup>/мин) и скорости подачи раствора  $V_n$  (1.2-1.8 см<sup>3</sup>/мин)). Были рассчитаны относительные величины интенсивностей аналитических сигналов в отсутствии и присутствии различных внутренних стандартов  $I/I_{IS}$ , выбраны IS, использование которых приводит к наименьшему изменению этих величин при варьировании операционных параметров.

Для микрокомпонентов (Ag, Au, Co) было проведено прогнозирование матричных влияний со стороны макрокомпонентов, входящих в состав руд, а также в состав компонентов для сплавления. Получены зависимости рассчитанных значений степени матричного влияния от концентрационных избытков макрокомпонентов.

### **Литература**

1. Майорова А.В., Печищева Н.В., Шуняев К.Ю. *Бутлеровские сообщения*, 2015, **44**(11), 79-86.

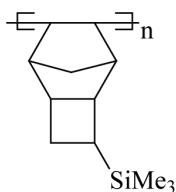
Работа выполнена в рамках Программы УрО РАН, проект 15-11-3-35.

## ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ТРИЦИКЛОНОНЕНОВ

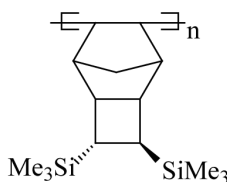
**Якубенко Е.Е., Бермешев М.В., Королев А.А., Курганов А.А.**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 29, e-mail: yakubenko@ips.ac.ru

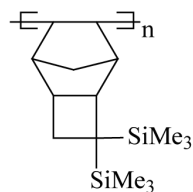
Изучена термодинамика сорбции органических соединений сорбентами на основе впервые синтезированных кремнийсодержащих трициклононенов, которые использовались в качестве стационарной фазы для капиллярных колонок в газовой хроматографии.



поли(3-  
триметилсилил три-  
циклононен-7)  
(сорбент I)



поли(3,4-  
бис(триметилсилил) трици-  
клононен-7)  
(сорбент II)



поли(3,3-  
бис(триметилсилил) трициклононен-7)  
(сорбент III)

Рассчитанные энтальпия и энтропия сорбции легких углеводородов, а также органических соединений различных классов на сорбентах I и III сопоставимы. Минимальные значения энтальпии сорбции для всех изученных сорбатов получены на колонке с сорбентом II. Это согласуется также с меньшим временем удерживания сорбатов на этой колонке и ее более высокой эффективностью, по сравнению с колонками с сорбентами I и III.

**Таблица 1.** Энтальпия и энтропия сорбции различных органических соединений

|             | поли(3-триметилсилил<br>трициклононен-7) |                          | поли(3,4-<br>бис(триметилсилил)<br>трициклононен-7) |                          | поли(3,3-<br>бис(триметилсилил)<br>трициклононен-7) |                          |
|-------------|------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------|
|             | $\Delta H$ кДж/<br>моль                  | $\Delta S$ Дж/<br>моль*К | $\Delta H$ кДж/<br>моль                             | $\Delta S$ Дж/<br>моль*К | $\Delta H$ кДж/<br>моль                             | $\Delta S$ Дж/<br>моль*К |
| метан       | -15,7                                    | -41,5                    | -10,5                                               | -27,0                    | -15,3                                               | -39,8                    |
| этан        | -37,3                                    | -91,1                    | -36,5                                               | -93,4                    | -35,4                                               | -86,0                    |
| пропан      | -36,5                                    | -75,6                    | -32,5                                               | -69,2                    | -33,7                                               | -68,4                    |
| изо-бутан   | -41,9                                    | -82,0                    | -36,8                                               | -73,0                    | -38,4                                               | -72,7                    |
| бутан       | -43,3                                    | -83,2                    | -38,0                                               | -74,5                    | -39,6                                               | -74,2                    |
| бензол      | -47,4                                    | -66,9                    | -38,1                                               | -47,7                    | -42,4                                               | -55,3                    |
| циклогексан | -51,3                                    | -73,6                    | -43,1                                               | -57,7                    | -48,9                                               | -69,4                    |
| гексан      | -52,6                                    | -77,7                    | -44,9                                               | -63,5                    | -51,2                                               | -75,2                    |
| МЭК         | -42,8                                    | -60,3                    | -32,8                                               | -36,9                    | -38,8                                               | -49,5                    |







# **ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ**

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СЕЛЕКТИВНЫХ МОДУЛЯТОРОВ АНДРОГЕННЫХ РЕЦЕПТОРОВ В МОЧЕ

**Азарян А.А.,<sup>а</sup> Темердашев А.З.,<sup>а</sup> Светличная Е.В.,<sup>б</sup> Кальницкий А.Г.<sup>в</sup>**

<sup>а</sup>Кубанский государственный университет,  
350040, Краснодар, Ставропольская, 149, e-mail: lis\_ka@mail.ru

<sup>б</sup>«Наркологический диспансер» министерства здравоохранения,  
350080, Краснодар, Тюляева, 16

<sup>в</sup>Региональное управление федеральной службы по контролю за оборотом  
наркотиков по Краснодарскому краю, 350033, Краснодар, Ленина, 88

Селективные модуляторы андрогенных рецепторов являются новым классом соединений, получивших широкое распространение в спорте высоких достижений в качестве допинг-агентов, как замена известным анаболическим стероидам<sup>1,2</sup>.

Несмотря на то, что на сегодняшний день данные соединения уже внесены в список запрещенных ВАДА препаратов, данные об их кинетике выведения практически отсутствуют. При этом большинство известных селективных модуляторов андрогенных рецепторов не могут быть определены и идентифицированы с использованием методов газовой хроматографии и газовой хромато-масс-спектрометрии ввиду их термолабильности<sup>3</sup>.

Нами предложен способ УВЭЖХ-ЭРИ-МС/МС определения некоторых селективных модуляторов андрогенных рецепторов в моче, отличающийся экспрессностью, точностью и надежностью определения.

### **Литература**

1. Grata E., Perrenoud L., Saugy M., Baume N. *Forensic Science International*, 2011, **213**, 104.
2. Hansson A., Knych H., Stanley S., Thevis M. *Drug Testing and Analysis*, 2015, **7**, 673.
3. Hansson A., Knych H., Stanley S., Thevis M. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2016, **30**, 833.

Работа выполнена в рамках Государственного Задания Минобрнауки РФ, проект 4.873.2014/К, и финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-02453 А на научном оборудовании ЦКП КубГУ.

## **МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОВЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭКОТОКСИКАНТОВ В ВОЗДУХЕ, ОСНОВАННОГО НА ХРОМАТОМЕМБРАННОМ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ**

**Бугайченко А.С.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Россия, 198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26,  
e-mail: alexandrastepanjuk@gmail.com*

На сегодняшний день для контроля загрязнителей на уровне предельно допустимых и фоновых концентраций в объектах окружающей среды и промышленных выбросах хроматомембранный вариант газовой экстракции является одним из наиболее эффективных<sup>1</sup>.

В работе рассмотрены закономерности хроматомембранной жидкостной хемосорбции экотоксикантов на примере ацетона и метилэтилкетона из потока газовой фазы в бипористых политетрафторэтиленовых матрицах, макропоры которых заполнены абсорбирующим раствором, а микропоры, по которым проходит поток газовой фазы, содержат адсорбционно-активный по отношению к выделяемым веществам материал.

Хроматомембранная абсорбция на композиционных матрицах легла в основу разработанной схемы определения микроконцентраций ацетона в воздухе при фотометрическом определении продукта взаимодействия ацетона с салициловым альдегидом в щелочной среде. Методика позволяет определять ацетон в атмосферном воздухе, начиная с уровня концентрации 0,1 мг/м<sup>3</sup> (0,3 ПДК), с относительной погрешностью менее 25 % при продолжительности стадии абсорбционного выделения 10 минут (расход анализируемого воздуха 0,5 л/мин).

### **Литература**

1. Moskvina L.N., Rodinkov O.V. Continuous chromatomembrane headspace analysis. // J. Chromatogr. A. 1996. V. 725, № 3. P. 351.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 09-03-00011а.

## ПОВЕДЕНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ДНК-СЕНСОРА В ИССЛЕДОВАНИЯХ КАЧЕСТВА ВОДЫ

**Бутусов Л.А.,<sup>а</sup> Николаева Ю.А.,<sup>а</sup> Курилкин В.В.,<sup>а</sup> Наговицын И.А.,<sup>б,в</sup> Чудинова Г.К.<sup>б,г</sup>**

<sup>а</sup>Российский университет дружбы народов,

117198, Москва, Миклухо-Маклая, 6, e-mail: leonid.butusov@ya.ru

<sup>б</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, Вавилова, 38

<sup>в</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991, Москва, Косыгина, 4

<sup>г</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,

115409, Москва, Каширское шоссе, 31

ДНК-сенсоры являются перспективными технологиями для множества областей, успешно применяются преимущественно в медицине.

Успешно изучена возможность применения в экологической экспертизе оптического флуоресцентного ДНК сенсора, сформированного на поверхности монокристаллического кремния.<sup>1</sup>

На сенсоре зарегистрирована флуоресценция полярных и неполярных соединений: бензола, фенола, фенолформальдегида, антрацена.

Изменение интегральной интенсивности флуоресценции при концентрациях выше и ниже ПДК ( $10^{-3}, 10^{-6}, 10^{-9}$  моль/л) в случае полярных фенола и фенолформальдегида не имеет никакой линейной зависимости, что не дает однозначной интерпретации результатов использования ДНК-сенсоров для анализа подобных соединений.

Изменение интегральной интенсивности в зависимости от концентрации для неполярного бензола дает линейную зависимость, что позволяет как качественно, так и количественно определять бензол в воде.

Антрацен имеет ультра малую растворимость в воде и не дает линейной зависимости флуоресценции от его концентрации в растворе. Более того, интегральная интенсивность флуоресценции антрацена в 3-4 раза сильнее, чем у других исследованных соединений.

**Таблица 1.** Интегральная интенсивность флуоресценции образцов на ДНК сенсоре

| Концентрация, моль/л | Фенол    | Фенолформальдегид | Бензол   | Антрацен   |
|----------------------|----------|-------------------|----------|------------|
| $10^{-3}$            | 101,6014 | 255,1737          | 178,3842 | 7619,7366  |
| $10^{-6}$            | 1566,937 | 273,4825          | 180,7167 | 10011,3961 |
| $10^{-9}$            | 627,5836 | 241,6479          | 261,008  | 8396,8348  |

### Литература

1. Гаджиев Т.Т., Наговицын И.А., Чудинова Г.К. «Фотовольтаические и оптические свойства композитных пленок 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина и графена» // *Прикладная физика*, 2012, №6, с. 29-33.

## **ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО МЕТОДА ДЛЯ АНАЛИЗА ОТЛОЖЕНИЙ, ОБРАЗОВАННЫХ В СИСТЕМАХ ГОРЯЧЕГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ**

**Васильева Л.В., Васильев А.М.**

*Кубанский государственный университет,  
350040, Краснодар, Ставропольская, 149, e-mail: lada4592007@gmail.com*

Образование отложений в системах горячего водоснабжения непрерывный и длительный процесс, приводящий к нарушению работы оборудования. В то же время изучение отложений позволяет судить об экологической обстановке местности в связи с тем, что состав отложений представляет долговременную картину химического состава подземных вод.

Исследования элементного состава отложений, образовавшихся в системах горячего водоснабжения ряда предприятий Краснодарского края, выполнены методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре ARL Perform'x 4200C («Термо», США). Обработка полученных данных проводилась с помощью программного обеспечения UniQuant компании Thermo Scientific методом фундаментальных параметров. Программа использует 122 выбранных линии для определения пика и интенсивности и обеспечивает анализ 79 элементов в неизвестных пробах любой матрицы при помощи комплексных математических алгоритмов. Эти алгоритмы позволяют корректировать эффекты матрицы, а также межэлементные влияния, и получать точные и воспроизводимые количественные результаты анализа в широком динамическом диапазоне концентраций, от уровней ppm до 100%.

В качестве образца контроля правильности измерений концентраций исследуемых элементов использовался стандартный образец (ГСО 2507-83-2509-83), в котором аттестовано содержание 39 химических элементов. Сравнение результатов элементного анализа, полученного методом РФА, показало удовлетворительную сходимость с паспортными данными, что позволило нам использовать метод фундаментальных параметров для изучения элементного состава отложений.

Исследования элементного состава отложений методом РФА обеспечили возможность получения информации о содержании более 35 химических элементов, отражающих специфику природных вод и использовать эти данные в качестве индикатора окружающей среды Краснодарского края и оценки состояния теплотехнического оборудования.

Работа выполнена на научном оборудовании ЦКП КубГУ.

## АНАЛИЗ ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ АЭС-ИСП В СОЧЕТАНИИ С МИКРОВОЛНОВОЙ ПРОБОПОДГОТОВКОЙ

**Вячеславов А.В.,<sup>а,б</sup> Бичаев В.Б.,<sup>а</sup> Ивахнюк Г.К.<sup>б</sup>**

*<sup>а</sup>Центральный научно-исследовательский институт "Прометей"  
им. акад. И.В. Горынина, 191015, Санкт-Петербург, Шпалерная, 49,  
e-mail: avyacheslavov@icloud.com*

*<sup>б</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26*

Описана методика анализа вольфрамсодержащих твердых сплавов различного состава и происхождения (вторичное сырье) на содержание хрома, тантала, кобальта, никеля, железа, цинка, меди, ниобия, титана и кремния методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) с использованием ступенчатого микроволнового нагрева в процессе пробоподготовки.

Эксперименты выполнены с использованием автоклавной микроволновой системы «Speedwave four» (Berghof Products, Германия) для растворения проб и ИСП-спектрометра «Optima 7300 DV» (Perkin Elmer Corporation, США).

В результате проведенных экспериментов подобран состав раствора для полного растворения проб твердых сплавов, без использования фтористоводородной кислоты, обеспечивающий перевод в раствор всех определяемых элементов. Оптимизированы условия микроволнового воздействия и температурно-временные режимы разложения проб. Время пробоподготовки с использованием предложенного состава реакционной смеси составляет – 25 мин, время набора температуры 10 мин.

Подобраны аналитические линии определяемых элементов свободные от спектральных помех, с использованием модельных растворов выявлены потенциальные спектральные влияния, а так же учтены влияния неспектрального характера.

Правильность результатов определения Cr, Ta, Co, Ni, Fe, Zn, Cu, Nb, Ti, Si контролировали методом добавок, варьированием навески, а так же сопоставлением с данными, полученными другими методами анализа.

Предлагаемая методика характеризуется правильностью, относительная погрешность определения 0,01-10 % масс. элементов не превышает 3%; позволяет уменьшить расход концентрированных кислот в 2-5 раз, по сравнению с используемыми в настоящее время методами, исключить применение HF в процессе пробоподготовки для растворения труднорастворимых карбидов.

## **МИКРОВОЛНОВАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА В АНАЛИЗЕ ТУГОПЛАВКИХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ МЕТОДОМ АЭС-ИСП**

**Вячеславов А.В., Бичаев В.Б., Титова А.Д.**

*Центральный научно-исследовательский институт "Прометей" и  
м. акад. И.В. Горынина, 191015, Санкт-Петербург, Шпалерная, 49,  
e-mail: avyacheslavov@icloud.com*

Описана методика ступенчатого автоклавного микроволнового растворения проб тугоплавких металлов на примере коррозионностойких сплавов на основе титана для последующего определения содержания рутения, бора, алюминия, ванадия, молибдена, циркония, марганца, хрома, железа, меди, ниобия и кремния методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП).

Эксперименты выполнены с использованием автоклавной микроволновой системы «Speedwave four» (Berghof Products, Германия) для растворения проб и ИСП-спектрометра «Optima 7300 DV» (Perkin Elmer Corporation, США).

В результате проведенных экспериментов подобран состав раствора для полного растворения проб, обеспечивающий перевод в раствор всех определяемых элементов. Оптимизированы условия микроволнового воздействия и температурно-временные режимы разложения проб. Время пробоподготовки с использованием предложенного состава реакционной смеси составляет – 31 мин, время набора температуры 7 мин.

Подобраны аналитические линии определяемых элементов свободные от спектральных помех, с использованием модельных растворов выявлены потенциальные спектральные влияния.

Правильность результатов определения рутения контролировали методом добавок, для остальных элементов - варьированием навески, а так же сопоставлением с аттестованным значением для стандартных образцов и с данными, полученными другими методами анализа.

Предлагаемая методика характеризуется правильностью, относительная погрешность определения 0,001-15 % масс. элементов не превышает 5%; позволяет уменьшить расход концентрированных кислот в 5-10 раз, существенно сократить время анализа по сравнению с используемыми в настоящее время методами.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРА РАССЕЯННОГО ПРОБОЙ НЕОДНОРОДНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ТРУБКИ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

**Гармай А.В., Осолок К.В.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119992, Москва, Ленинские горы, 1-3, e-mail: andrew-garmay@yandex.ru*

Рассеянное пробой первичное рентгеновское излучение, а именно его характеристическая составляющая, часто используют в рентгенофлуоресцентном (РФ) анализе в качестве внутреннего стандарта<sup>1</sup> и для получения дополнительной информации об анализируемом образце<sup>2</sup>. Использование некогерентного рассеяния может вызвать трудности, так как в соответствующий пик в спектре большой вклад вносит многократное рассеяние, которое не поддается аналитическому описанию, но моделируется методом Монте-Карло<sup>3</sup>. Полученное в работе<sup>4</sup> аналитическое выражение для отношения интенсивности жёсткого характеристического излучения рентгеновской трубки (РТ), двукратно и однократно некогерентно рассеянного лёгкими химическими элементами, не позволяет получить распределение этого отношения для тормозного излучения в широком диапазоне длин волн. Такое распределение может нести полезную информацию о недетектируемых элементах пробы.

Целью настоящей работы является моделирование спектра неоднородного излучения РТ, одно- и двукратно рассеянного пробой, методом Монте-Карло. Для расчёта спектра излучения РТ использован алгоритм<sup>5</sup>. Вычисленные спектры рассеянного излучения скорректированы с учётом эмпирической зависимости аппаратной чувствительности РФ-спектрометра *Спектроскан Макс-G* (НПО «Спектрон», Россия) от длины волны. Адекватность результатов моделирования подтверждена сравнением рассчитанных спектров с экспериментальными, измеренными для массивного образца ПТФЭ и образцов фильтровальной бумаги с нанесёнными на нее в различном количестве растворами солей переходных металлов.

### **Литература**

1. Бахтияров А.В. // Завод. лабор. 2009. Т. 75. № 9. С. 3.
2. Цветянский А.Л., Еритенко А.Н. // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 1. С. 4.
3. Van Gysel M., Lemberge P., Van Espen P. // X-ray spectrom. 2003. V.3 2. N2. P. 139.
4. Dumond J.W.M. // Phys. Rev. 1930. V. 36. N12. P. 1685.
5. Finkelshtein A.L., Pavlova T.O. // X-ray spectrom. 1999. V. 28. N1. P. 27.



## НОВЫЕ УРАВНЕНИЯ СВЯЗИ С ТЕОРЕТИЧЕСКИМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ ОБЪЕКТОВ

**Гармай А.В., Осолок К.В., Моногарова О.В.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119992, Москва, Ленинские горы, 1-3, e-mail: andrew-garmay@yandex.ru*

Относительные интенсивности характеристического излучения элементов часто используют для нивелирования влияния нестабильности первичного излучения, морфологии пробы и т.д. на результаты рентгенофлуоресцентного (РФ) анализа многоэлементных объектов<sup>1-3</sup>. Существующие способы требуют большого количества образцов сравнения, сложных уравнений связи с большим числом параметров, получения тонкослойных образцов и т.д. Трудности вызывает и учет недетектируемых элементов<sup>4</sup> (НЭ).

В данной работе развивается предложенный нами ранее<sup>5</sup> способ, основанный на использовании отношений интенсивностей РФ линий  $I_i/I_j$ . Зависимость  $I_i/I_j$  от отношения концентраций элементов  $C_i/C_j$  квазилинейна в интервале нескольких порядков, а ее параметры часто линейно связаны с концентрацией других элементов. Использование зависимости отношения интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянного пробой характеристического первичного излучения ( $I_{\text{ког.}}/I_{\text{неког.}}$ ) от суммарного содержания НЭ  $C_{\text{недет.}}$ , параметры которой часто линейно зависят от отношения концентраций детектируемых элементов, способствует повышению точности определения. Для анализа предложено использовать систему уравнений

$$\begin{cases} I_i/I_j = (a_{0,ij} + \sum a_{1,ij,k} \cdot C_k) \cdot C_i/C_j + (b_{0,ij} + \sum b_{1,ij,k} \cdot C_k) \\ I_{\text{ког.}}/I_{\text{неког.}} = (a_{0,\text{расс.}} + \sum a_{1,\text{расс.},ij} \cdot C_i/C_j) \cdot C_{\text{недет.}} + (b_{0,\text{расс.}} + \sum b_{1,\text{расс.},ij} \cdot C_i/C_j) \end{cases}$$

с условием  $\sum C_i = 1$ . Полученные уравнения связи учитывают матричные эффекты и присутствие НЭ, отличаются простой формой и минимумом параметров ( $a$ ,  $b$ ). Предложенный способ не уступает по точности существующим, но позволяет проводить анализ, в том числе безэталоный, многоэлементных проб сложной формы и образцов с высоким содержанием НЭ. Его адекватность проверена при анализе сталей и оксидных материалов.

### **Литература**

1. Бахтияров А.В. *Завод. лабор.*, 2009, **75** (9), 3.
2. Ильин Н.П. *Журн. аналит. химии*, 2011, **66** (10), 1012.
3. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. *Завод. лабор.*, 2008, **74** (3), 19.
4. Дуймакаев Ш.И., Цветянский А.Л. *Завод. лабор.*, 1984, **50** (11), 20.
5. Осолок К.В., Гармай А.В., Моногарова О.В. *Вестник Моск. Ун-та. Сер. 2, Хим.*, 2014, **55** (1), 10.

**ВЭЖХ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ИНСУЛИНОПОДОБНЫХ ФАКТОРОВ  
МЫШЕЧНОГО РОСТА****Горшенина А.В.,<sup>а</sup> Темердашев А.З.,<sup>а</sup> Светличная Е.В.,<sup>б</sup> Лабутин А.В.<sup>в</sup>**<sup>а</sup>*Кубанский государственный университет,  
350040, Краснодар, Ставропольская, 149, e-mail: nastasia-g@yandex.ru*<sup>б</sup>*«Наркологический диспансер» министерства здравоохранения,  
350080, Краснодар, Тюляева, 16*<sup>в</sup>*«Томский областной наркодиспансер», 634000, Томск, Лебедева, 4*

До недавнего времени наиболее популярными классами соединений, применяющихся для мышечного роста, являлись анаболические стероиды, прогормоны, а также традиционные факторы мышечного роста, например, инсулин. Но последние 10 лет активно развивается направление получение искусственных факторов мышечного роста, например, низкомолекулярных пептидов с молекулярной массой до 5 кДа<sup>1-3</sup>.

Нами рассмотрены некоторые наиболее популярные пептиды, присутствующие, на сегодняшний день, на рынке, а также способы их УВЭЖХ-ЭРИ-МС/МС определения с использованием ОФ-ВЭЖХ как в классическом варианте, так и в варианте "Wrong-way" round ionization, а также в режиме гидрофильной ВЭЖХ. Показано, что оптимальным является применение различных режимов ОФ-ВЭЖХ.

**Литература**

1. Timms M., Hall N., Levina V., Vine J., Steel R. *Drug Testing And Analysis*, 2014, **6**, 985.
2. Cox H.D., Hughes C.M., Eichner D. *Drug Testing And Analysis*, 2015, **7**, 439.
3. Thevis M., Thomas A., Pop V., Schänzer W. *Journal of Chromatography A*, 2013, **1292**, 38.

Работа выполнена в рамках Государственного Задания Минобрнауки РФ, проект 4.873.2014/К, и финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-02453 А, на научном оборудовании ЦКП КубГУ.

## ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИТАМИНА С

**Грачёва К.А.**

*Тверской государственный университет, 170100, Тверь, Желябова, 33,  
e-mail: Gracheva-ksusha@mail.ru*

Потенциометрические методы анализа, особенно, с использованием ионоселективных электродов (ИСЭ) обладают такими выгодными отличительными характеристиками, как экспрессность и простота анализа. Применение такого метода для определения аскорбиновой кислоты в растворе не описано в литературе, поэтому целью данной работы стало создание ИСЭ для определения выбранной кислоты, изучение его характеристик и разработка методики определения аскорбиновой кислоты в лекарственных формах.

В работе использовали аскорбиновую кислоту ч.д.а., натриевую соль оксациллина, дибутилфталат (ДБФ) ч.д.а., поливинилхлорид (ПВХ) марки С-70 х.ч. Электродноактивное вещество (ЭАВ) получали путем смешивания раствора аскорбиновой кислоты с раствором натриевой соли оксациллина.

Пластифицированные мембраны имели следующий состав (в масс. %): ДБФ – 50, ПВХ – 45, ЭАВ – 5. ИСЭ перед использованием вымачивали в 0,05 М растворе аскорбиновой кислоты. Для определения электродных характеристик использовали электрохимическую ячейку:

|                |                                                                                                       |                                  |                        |                                  |             |           |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|------------------------|----------------------------------|-------------|-----------|
| <u>Ag/AgCl</u> | 2.08*10 <sup>-3</sup> М р-р<br>C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> + 0.1 М р-р<br><u>KCl</u> | Ионоселек-<br>тивная<br>мембрана | Исследуемый<br>раствор | Насыщенный<br>раствор <u>KCl</u> | <u>AgCl</u> | <u>Ag</u> |
| ИСЭ            |                                                                                                       |                                  | Электрод сравнения     |                                  |             |           |

Получившиеся электроды обладали хорошими рабочими и метрологическими характеристиками. Интервал линейности электродной функции находится в промежутке 10<sup>-1</sup> – 10<sup>-4</sup> моль/л, крутизна электродной функции близка к теоретическому значению, время отклика составляло 15-20 с. Показано, что потенциал ИСЭ не изменяется в интервале рН 2 - 6, поэтому такой интервал подходит для определения аскорбиновой кислоты.

### ***Литература***

1. Unated States Pharmacopeia National Formulary, USP 26, NF 21. Rockville, 2003
2. Rakhmanko E.M., Yegorov V.V., Gilevich A.L. Ion-Sel. Electrode Rev. 1992. P. 5-11

## ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ ЖИРНОКИСЛОГО И АМИНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА ОТПЕЧАТКОВ ПАЛЬЦЕВ

**Дмитриева Е.В.,<sup>а</sup> Темердашев А.З.,<sup>а</sup> Балабаев И.А.,<sup>б</sup> Кальницкий А.Г.<sup>в</sup>**

<sup>а</sup>Кубанский государственный университет,  
350040, Краснодар, Ставропольская, 149, e-mail: catherine\_dmitrieva@outlook.com

<sup>б</sup>Главное управление министерства внутренних дел по Краснодарскому краю,  
350020, Краснодар, Гаврилова, 96

<sup>в</sup>Региональное управление федеральной службы по контролю за оборотом  
наркотиков по Краснодарскому краю, 350033, Краснодар, Ленина, 88

В современной криминалистической практике установление личности проводится, как правило с использованием классических методов дактилоскопии с дальнейшим поиском совпадений отпечатков с имеющимися в базе данных картами. Однако в тех случаях, когда отпечатки пальцев смазаны и их снятие невозможно, целесообразным является применение хроматографических методов анализа, позволяющих установить жирнокислый и аминокислотный профиль по остаточному, смазанному отпечатку<sup>1-4</sup>.

Нами рассмотрен и предложен способ определения аминокислотного профиля отпечатков с предварительной дериватизацией пробы, поскольку в режиме ОФ-ВЭЖХ разделение всех аминокислот, присутствующих в пробе, невозможно, и установление содержания жирных кислот путем получения метиловых эфиров жирных кислот и их дальнейшего хроматографического определения.

### **Литература**

1. Michalski S., Shaler R., Dorman R. *Journal of Forensic Science*, 2013, **51**, Vol. 58, S215.
2. Puit M., Ismail M., Xu X. *Journal of Forensic Science*, 2014, **2**, Vol. 59, 545.
3. Archer N.E., Charles Y., Elliott J.A., Jickells S. *Forensic Science International*, 2005, **154**, 224.
4. Jámbor A., Molnár-Perl I. *Journal of Chromatography A*, **1216**, 2009, 3064.

Работа выполнена в рамках Государственного Задания Минобрнауки РФ, проект 4.873.2014/К, и финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-02453 А на научном оборудовании ЦКП КубГУ.

## **СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ ИЗ ВЫДЕРЖАННЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ НА НЕКОТОРЫХ ИОНИТАХ**

**Дуба Е.В., Кононова О.Н.**

*Сибирский Федеральный университет,  
660041, Красноярск, проспект Свободный, 79, e-mail: eduba@yandex.ru*

Сибирский Федеральный Университет, 660041, Красноярск, проспект Свободный, 79. Как известно, основные первичные источники благородных металлов всё более истощаются в настоящее время, поэтому возрастает необходимость их извлечения из различных видов вторичного и техногенного сырья. Поскольку платина и палладий являются одними из основных компонентов отработанных автокатализаторов и катализаторов химического производства, их извлечение из растворов с помощью различных сорбентов является актуальной проблемой. Для этой цели применяют различные методы, среди которых сорбционные методы отличаются высокой эффективностью и экологической безопасностью.

Целью данной работы являлось исследование процессов сорбции ионов Pt (IV) и Pd (II) на ряде макропористых ионитов марок Purolite и CYBBER при извлечении благородных металлов из выдержанных в течение 6 месяцев солянокислых растворов. По функциональным группам изучаемые аниониты были сильно- и слабоосновными сорбентами, обладающими также комплексообразующими свойствами. Концентрации контактирующих растворов по ионам платины и палладия составляли соответственно 0,25 и 0,025 ммоль/л при pH=2. Исходная форма ионитов была хлоридная. Выбор концентраций и кислотности исходных растворов был сделан с целью приближения условий эксперимента к производственным условиям.

В результате проведённого исследования была выявлена высокая сорбционная способность изучаемых ионитов. Так, степень извлечения платины составила 97 – 99 %, а палладия – 84 – 89 %. Известно, что выдерживание растворов благородных металлов при невысокой кислотности приводит к образованию кинетически инертных комплексов, сорбционное извлечение которых обычно затруднено. Однако исследованные нами иониты практически не снижают свою сорбционную способность по сравнению с таковой при извлечении благородных металлов из свежеприготовленных растворов. Полученные результаты позволяют рекомендовать изучаемые сорбенты для извлечения платины и палладия из выдержанных солянокислых растворов.

## **ОПТИЧЕСКИЙ СЕНСОР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ pH ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И АММИАКА В ГАЗОВОЙ СРЕДЕ**

**Иванова В.Н.**

*Тверской государственный университет,  
170100, Тверь, Желябова, 33, e-mail: Valentinka.iva@mail.ru*

Мониторинг pH водных растворов и содержания аммиака в воздухе имеет важное значение.

Известно, что оптические свойства полианилина зависят от степени допирования этого полимера. Данный факт создает предпосылки для создания оптического сенсора для определения pH и аммиака в воздухе.

Поскольку полианилин не растворяется в обычных растворителях и не плавится, получить пленку полианилина пригодную для оптических исследований традиционными способами невозможно.

Для изготовления оптического сенсора мы использовали нанесение полимера на подложку в процессе электрохимического синтеза, при этом подложка должна удовлетворять следующие требования:

1. Оптическая прозрачность в исследуемом диапазоне длин волн;
2. Электропроводимость;
3. Химическая инертность.

Поскольку синтез полианилина происходит при высоких анодных потенциалах, подложка не должна окисляться при этих условиях. Предварительные опыты показали, что этим требованиям соответствует пленка ПЭТФ, с нанесенным слоем прозрачного электропроводящего слоя оксида олова. Электрохимический синтез осуществлялся в потенциостатическом режиме при 1100 мВ относительно хлорсеребряного электрода. В результате был получен оптический сенсор, который использовали при измерениях. Было установлено, что оптическая плотность линейно зависит от величины pH при  $\lambda = 850$ . Интересно отметить, что пленка полианилина обратимо изменяет оптические свойства в зависимости от pH среды.

В газовой среде под воздействием паров аммиака существенные изменения спектропоглощения сенсора происходят в интервале  $10^{-5} - 10^{-4}$  моль/л. Сенсор имеет линейную зависимость при  $\lambda = 850$ . Отклик сенсора как в водной среде, так и в газовой не превышает нескольких секунд.

Изготовленный сенсор, на наш взгляд, представляет интерес при мониторинге объектов окружающей среды на содержание аммиака в воздухе, а также может быть использован для измерения pH.

## ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРОДУКТОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

**Казенас Е.К., Волченкова В.А., Андреева Н.А., Овчинникова О.А., Пенкина Т.Н.,  
Смирнова В.Б., Фомина А.А.**

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
119334, Москва, Ленинский проспект, 49, e-mail: kazen@ultra.imet.ac.ru*

Разработаны методики раздельного определения различных форм элементов-примесей: Al -  $Al_2O_3$ ; Ba -  $BaSO_4$ ; Zr -  $ZrO_2$  в сплавах на основе железа и никеля

Для растворения Al, Ba и Zr применяли открытые системы. Для переведения в раствор таких трудновскрываемых оксидов, как корунд и бадделит, разработаны ускоренные методики с использованием микроволновой системы Mars 5. Для подтверждения полноты растворения оксидов применяли классическую схему сплавления образцов с солями щелочных металлов. Полное растворение  $BaSO_4$  достигалось только после сплавления образцов с карбонатами щелочных металлов.

Содержание элементов определяли методами АЭС с ИСП (на плазменном спектрометре ULTIMA 2) и пламенным вариантом ААС (на спектрометре ICE 3500). Полученные результаты представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Результаты определения различных форм элементов ( $n=10$ ,  $P=0,95$ )

| Матричный состав пробы | Определяемые формы элементов | Способы переведения пробы в раствор                                               | Массовые содержания элементов, % |        |
|------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|--------|
|                        |                              |                                                                                   | Метод анализа                    |        |
|                        |                              |                                                                                   | АЭС с ИСП                        | ААС    |
| Fe                     | Al                           | Открытая система: HCl                                                             | 0,0013                           | 0,0011 |
|                        | $Al_2O_3$ (корунд)           | Автоклавная система Mars 5:<br>HCl+HNO <sub>3</sub>                               | 0,031                            | 0,033  |
|                        |                              | Сплавление с Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                                      | 0,032                            | 0,034  |
|                        | Ba                           | Открытая система: HCl                                                             | 0,0005                           | 0,0005 |
|                        | $BaSO_4$                     | Автоклавная система Mars 5:<br>HCl+HNO <sub>3</sub>                               | 0,0022                           | 0,0021 |
|                        |                              | Сплавление с Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                                      | 0,0042                           | 0,0043 |
| Ni                     | Zr                           | Открытая система:<br>HCl+HNO <sub>3</sub> +HF                                     | 0,0052                           |        |
|                        | $ZrO_2$ (бадделит)           | Сплавление с Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                       | 0,21                             | 0,22   |
|                        |                              | Автоклавная система Mars 5:<br>HNO <sub>3</sub> +HF+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 0,22                             | 0,23   |

## ИНТЕРФЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

**Колесников С.А.,<sup>а</sup> Писаревский Ю.В.,<sup>б</sup> Турутин Ю.А.,<sup>в</sup> Берлин А.А.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН,  
119991, Москва, Косыгина, 4, e-mail: sa-koleso@yandex.ru

<sup>б</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,  
119333, Москва, Ленинский проспект, 59

<sup>в</sup>ООО «Экохимия-Экотоксиметрия», 119991, Москва, Косыгина, 4

Концепция нового метода оптического абсорбционного анализа основана на том, что спектр поглощения аналита можно представить как результат суммирования гармоник (преобразование Фурье). Измерение абсорбированного света осуществляется на гармониках, которые выделяются с помощью интерференционно-поляризационного фильтра (ИПФ).

Наиболее простая конструкция ИПФ содержит два поляризатора, между которыми расположена двулучепреломляющая пластина. Такой фильтр (без учета дисперсии двулучепреломления) в результате интерференции обыкновенного и необыкновенного лучей с показателями преломления  $n_o$  и  $n_e$  пропускает фурье-гармонику, частота которой равна разности оптического хода интерферирующих лучей  $\Delta = (n_o - n_e) \times \text{толщину пластины}$ .

В работе<sup>1</sup> исследовалась чувствительность метода для определения содержания  $\text{NO}_2$  в атмосферном воздухе. Результаты расчёта, подтвержденные метрологическими испытаниями опытного экземпляра, показали предел обнаружения  $\approx 0.3 \cdot 10^{-3}$  ppm·м. Анализаторы  $\text{NO}_2$ , использующие измерение абсорбированного света на характерных для аналита спектральных участках, проигрывают по чувствительности более чем два порядка.

Избирательность метода существенным образом зависит от дисперсии двулучепреломления<sup>2</sup>. Зависимость разности хода от волнового числа  $\Delta(\nu)$  в расчетах можно учитывать преобразованием шкалы  $\nu$  и соответствующей деформацией спектров поглощения компонентов пробы. Перекрывание гармоник деформированного спектра аналита с мешающими можно изменять путем комбинирования пластин, изготовленных из материалов с разной дисперсией двулучепреломления. Важно отметить, что такой способ улучшения селективности не влияет на чувствительность измерений.

Абсорбционный метод с применением ИПФ опробован для компонентов:  $\text{I}_2$  /  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}_2$  /  $\text{NO}$ ,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{SO}_2$  /  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_3$ .

### Литература

1. Писаревский Ю.В., Колесников С.А. и др. ДАН. 2016. Т. 467. № 4. С. 1-4.
2. Колесников С.А., Колесникова Е.С., Писаревский Ю.В., Турутин Ю.А. Кристаллография. 2013. том 58. № 6. с. 891–895.



## ПЬЕЗОСОРБЦИОННЫЙ ДАТЧИК ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ НА ВОЕННЫХ АЭРОДРОМАХ

**Кочетова Ж.Ю.,<sup>а</sup> Кучменко Т.А.,<sup>б</sup> Базарский О.В.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина,  
394064, Воронеж, Старых Большевиков, 54а, e-mail: z\_vaiu@mail.ru

<sup>б</sup>Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
394036, Воронеж, проспект Революции, 19

За десятилетия эксплуатации военных аэродромов авиационный керосин попадал в почву при хранении, транспортировании, заправке самолетов, сливах в экстренных ситуациях, что привело к образованию керосиновых линз массой от нескольких тысяч до сотен тонн.

Разработан пьезосенсорный датчик, позволяющий: 1) сигнализировать о превышении предельно допустимой концентрации (ПДК) керосина в воздухе при его проливах; 2) определять концентрацию керосина в грунтах (почвах) в полевых условиях. В качестве сорбционного покрытия электродов пьезосенсора применяли чувствительные и устойчивые к агрессивным парам топлива многослойные углеродные нанотрубки. Пьезосенсор закрепляли в ячейке детектирования с открытым входом.

Для обнаружения паров керосина в воздухе датчик-сигнализатор с тремя порогами срабатывания (1 – 3 ПДК) помещали над возможным источником пролива на высоте 5 – 10 см. В результате самопроизвольной диффузии паров в околосенсорное пространство и адсорбции на покрытии электродов изменяется скорость уменьшения частоты колебаний пьезосенсора пропорционально концентрации паров керосина в воздухе. Время срабатывания датчика не превышает 25 с; вероятность срабатывания – не менее 95 %; число циклов «сорбция-десорбция» без замены пьезосенсора не менее 1000.

Для определения уровня загрязнения грунтов датчик оснащается термометром для измерения температуры грунтов и табло, отображающем концентрацию керосина (мг/кг). Он плотно устанавливается на срез грунта, чтобы пары керосина самопроизвольно диффундировали в околосенсорное пространство до установления равновесия в системе грунт-воздух. При этом уменьшение частоты колебаний пьезосенсора пропорционально концентрации керосина в грунте. Время анализа не превышает 8 мин; диапазон измеряемых концентраций керосина составляет 5 – 600 мг/кг; интервал рабочих температур грунтов (15 ÷ 35) °С; погрешность определения  $s_r \leq 25$  %. При анализе в полевых условиях учитывали тип грунта, его естественный химический состав и влажность (в интервале 8 – 50 % масс.) путем измерения фоновое значение изменения частоты колебаний пьезосенсора.

## **ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ С ПРОЕКЦИЕЙ НА ЛАТЕНТНЫЕ СТРУКТУРЫ ПРИ ИДЕНТИФИКАЦИИ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД**

**Кудашева Ф.Х., Дубровский Д.И., Сидельников А.В., Батыров Т.И.**

*Башкирский государственный университет,  
450076, Уфа, 3. Валиди, 32, e-mail: artsid2000@gmail.com*

Большинство работ по контролю качества поверхностных и минеральных вод сводится к определению содержания основных компонентов и физико-химических характеристик с использованием различных методов аналитической химии. Полученные массивы экспериментальных данных с помощью методов хемометрики преобразовывают в обобщенные показатели качества воды и решают задачи схожести и различия между исследуемыми и стандартными образцами, распознавания образов и классификации водных объектов.

Мультисенсорные аналитические системы позволяют извлекать непараметрическую информацию о составе и свойствах воды, оценивать ее соответствие принятым стандартам, обнаруживать фальсификаты. В основе большинства мультисенсорных систем, а также систем типа «электронный язык» - потенциометрические ИСЭ и вольтамперометрические сенсоры. Следует заметить, что многие современные сенсорные системы разработаны на базе других аналитических методов, например электрохимической импедансной спектроскопии, в основе которой измерение зависимости импеданса электрохимической ячейки от частоты переменного тока. Важным преимуществом метода является высокая чувствительность измерений, отсутствие требований к селективности электродов и электрохимической активности определяемых компонентов.

С использованием хемометрического метода проекции на латентные структуры ПЛС-ДА в работе изучены возможности импедансной спектроскопии для идентификации и контроля качества минеральных вод различного состава, оптимизированы условия измерений и оценена их воспроизводимость. Регистрация спектров импеданса с последующей хемометрической обработкой экспериментальных данных методом ПЛС-ДА позволила оценить качество воды и ее минерализацию, извлечь не только количественную информацию о содержании катионов металлов и анионов, но идентифицировать состав и природу минеральных вод, их соответствие стандартным образцам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-97067 р\_поволжье\_а и 15-03-01388-а.

## ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ НИКЕЛЯ(II) С ДИМЕТИГЛИОКСИМОМ В РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ

Кузнецов В.В., Шалимова Е.Г.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047,  
Москва, Миусская площадь, 9, e-mail: kuzn@muctr.ru; elizaveta.shalimova@yandex.ru

Определение никеля(II) в объектах окружающей среды, например в водах мирового океана, – актуальная задача современной аналитической химии и химической океанографии. Необходимость работы со сложной многоэлементной матрицей требует применения высокоизбирательных и чувствительных методов анализа, к которым можно отнести и рентгенофлуоресцентный метод<sup>1</sup>. Уровень концентраций никеля(II) в морской воде составляет  $\approx 1\text{--}3 \text{ мкг/л}^2$ , что при выполнении аналитического определения требует выполнения процедуры предварительного аналитического концентрирования. В данном случае целесообразно использовать реакцию осаждения с наиболее избирательным реагентом – диметилглиоксимом. Ввиду малой величины концентрации никеля(II) в природных водах необходимо использование процедуры соосаждения с избытком реагента, играющего в этом случае роль органического соосадителя<sup>3</sup>. Избирательность реагента позволяет «сбросить» солевой фон матрицы. Для стандартизации процедуры осаждения его выполняют в присутствии небольшого количества желатина, стабилизирующего золь и выравнивающего гранулометрический состав осадка концентрата, что позволяет получать после фильтрования излучатели с равномерным распределением осадка по поверхности фильтра. Излучатель с практической точки зрения можно рассматривать в рамках приближения тонкого слоя, что позволяет получать удовлетворительные градуировочные зависимости для определения никеля(II). Для интервала концентраций  $1\text{--}3 \text{ мкг Ni/мл}$  зависимость интенсивности сигнала  $y$  от концентрации  $c$  имеет вид:

$$y = 2370 \times c - 0,001; r = 0,998; n = 5, P = 0.95.$$

Предел обнаружения по ИЮПАК составляет  $0,22 \text{ мкг/мл}$ , по излучателю диаметром  $2.5 \text{ см} - 1,0 \text{ мкг/см}^2$ .

### Литература

1. Margui E., Zawisza B., Sitko R. *Trends in Analytical Chemistry*, 2014, **53**, 73.
2. Johnson K.S., Coale K.H., Jannasch H.W. *Analytical Chemistry*, 1992, **64**, №22, 1065A.
3. Кузнецов В.И., Акимов Т.Г. Концентрирование актиноидов соосаждением с органическими соосадителями. М.: Атомиздат, 1968.

## ПОЛИАНИЛИНОВЫЙ РЕЗИСТИВНЫЙ ГАЗОВЫЙ СЕНСОР НА NO<sub>2</sub>

**Кустарев Б.А.**

*Тверской государственный университет,  
170100, Тверь, Студенческий переулок, 13, e-mail: hkrec\_gtmr@bk.ru*

На основании литературных данных, можно считать, что полианилин (ПАНИ) может быть использован в качестве рабочего тела при создании газовых сенсоров. При чём, учитывая, что электропроводность полианилина существенно зависит от его степени допирования, можно предположить, что это соединение наиболее эффективно будет реагировать на газы кислотной природы.<sup>1</sup>

Для подтверждения этого, мы решили проверить отклик датчика на содержание NO<sub>2</sub> в воздухе. Для этого мы изготовили сенсор, который представлял собой гребёнку из золотых электродов, поверх которой был нанесён слой полианилина.

Для нанесения ПАНИ на заготовку использовали метод электрохимического синтеза при контролируемом токе в режиме циклической вольтамперометрии.<sup>3</sup>

Полученный сенсор использовался для дальнейших экспериментов. Эксперименты по изучению свойств сенсора проводили в герметичной камере, описанной.<sup>1</sup>

Запись результатов измерения электросопротивления сенсора производили при помощи тестера, соединённого с компьютером.<sup>4</sup>

С увеличением концентрации NO<sub>2</sub>, наблюдается увеличение электросопротивления.

Важным параметром любого сенсора является рабочий диапазон температур. Используемая нами установка, позволяла нам исследовать в диапазоне температур от 25 °С до 40 °С.

### ***Литература***

1. Рясенский С.С., Лившиц Е.С. Газовый сенсор на аммиак // Вестник ТвГУ сер. Химия 2009 № 9. С. 35-40
2. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974, 407 с.
3. Рясенский С.С., Рыбаков И.И., Кустарев Б.А. Газовый сенсор на HCl HCl//Вестник ТвГУ. Серия Химия 2014 № 2. С. 5–9
4. Рясенский С.С. Простой цифровой самописец// Вестник ТвГУ сер. Химия 2009 № 9. С. 41

## ПОВЫШЕНИЕ ИНФОРМАТИВНОСТИ АНАЛИЗАТОРА ГАЗОВ «ЭЛЕКТРОННЫЙ НОС» ПРИ ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА ВИНА

**Лисицкая Р.П.,<sup>а</sup> Кучменко Т.А.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>*Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»,  
394064, Воронеж, Старых Большевиков, 54 а, e-mail: lisitskaya\_raisa@mail.ru*

<sup>б</sup>*Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
394036, Воронеж, проспект Революции, 19*

Изучена сорбция легколетучих органических соединений, составляющих аромат вина, на тонких пленках сорбентов – модификаторов электродов пьезокварцевых резонаторов, формирующих массив пьезосенсоров анализатора газов «электронный нос». В качестве модификаторов электродов выбраны фазы полярные (поливинилпирролидон, Triton X-100, ди-β,β'-цианэтокси-диэтиловый эфир), среднеполярные (полиэтиленгликоль адипинат, Tween-40), а также специфические сорбенты (триоктилфосфиноксид, дициклогексан-18-краун-6). Полученный массив сенсоров обучен по основным веществам-маркерам (этанол, бутанол-1, бутанол-2, пентанол-2, этановая кислота, этилацетат, вода) и адаптирован к аромату виноградного вина.

Объекты анализа – 16 образцов белого, розового и красного вина разных марок, категорий (сухое, полусладкое, полудесертное, десертное, крепленое) и производителей, распространяемого через торговую сеть.

Установлена корреляция между содержанием сахара в вине и интегральным количественным показателем пьезокварцевого микровзвешивания – площадью «визуального отпечатка» откликов массива пьезосенсоров, отражающим содержание легколетучих веществ в равновесной газовой фазе вина. Рассчитаны параметры скорости и эффективности сорбции легколетучих соединений – носители аналитической информации о состоянии проб вина. Методом главных компонент разработана модель, описывающая связь эмпирических физико-химических стандартных характеристик и параметров пьезокварцевого микровзвешивания со свойствами анализируемых образцов вина.

Показана возможность экспертной оценки качества, отдельных физико-химических показателей (содержание сахара, алкоголя), ассортиментной принадлежности виноградных вин, присутствия искусственных ароматизаторов по результатам детектирования веществ-маркеров в равновесной газовой фазе над образцами массивом 7-ми разнохарактерных пьезосенсоров.

Разработан способ экспрессной оценки качества вина по стандартным показателям и аромату, который может составить альтернативу предварительной экспертизе в рутинном анализе при выявлении фактов фальсификации.

## **ИМПЕДАНСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ И ВОДНО- ОРГАНИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЯХ**

**Майстренко В.Н., Кудашева Ф.Х., Дубровский Д.И., Сидельников А.В.**

*Башкирский государственный университет,  
450076, Уфа, 3. Валиди, 32, e-mail: artsid2000@gmail.com*

Пути повышения селективности методик определения в аналитической химии, как известно, разнообразны. Например, в потенциометрии разрабатывают мембраны для изготовления ион-селективных сенсоров, во многих других методах селективность повышают экстракцией или сорбцией веществ или сочетанием методов. Важнейшими задачами при этом остаются повышение селективности, чувствительности определения веществ при одновременном улучшении характеристик экспрессности анализа. Первостепенно такие задачи необходимо решать при разработке методик определения и контроля загрязнителей, масштабно используемых в промышленности и быту. Одними из таких веществ являются поверхностно-активные вещества, которые широко используются в производстве косметико-гигиенических препаратов, антистатиков, в медицине - в качестве дезинфекционных и антисептических средств, в нефтедобывающей промышленности для увеличения нефтеотдачи и др. В работе предложен новый способ определения ПАВ методом импедансной спектроскопии, позволяющий снизить нижний предел обнаружения ПАВ и уменьшить объемы исследуемых проб с возможностью проведения он-лайн анализа.

Импедансная спектроскопия - это метод исследования различных объектов, основанный на измерении и анализе зависимостей импеданса от частоты переменного тока. Важным преимуществом метода является высокая чувствительность измерений, отсутствие требований к селективности электродов, присутствию окрашенных компонентов, наличию гетерогенных фаз и др.

Нами разработаны электрохимические системы и хеометрические подходы к извлечению информации о содержании АПАВ в воде и водно-органических смесях методом импедансометрического титрования. Спектры импеданса, регистрируемые онлайн в процессе титрования, преобразовывали методом главных компонент (ГК) в точки на плоскости ГК. Впервые показано, что вокруг КТТ точки на графике счетов МГК-моделирования формируются линейные участки, а перегиб кривых характеризует состояние эквивалентности титриметрической реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-97067 р\_поволжье\_а и 15-03-01388-а.

## **ВЭЖХ-ДМД-МС-ИДЕНТИФИКАЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЧАБРЕЦА ПОЛЗУЧЕГО, МЕЛИССЫ ЛЕКАРСТВЕННОЙ И ДУШИЦЫ ОБЫКНОВЕННОЙ**

**Милевская В.В., Темердашев З.А., Бутыльская Т.С.**

*Кубанский государственный университет,  
350058, Краснодар, Ставропольская, 149, e-mail: milevskaya\_victoriya@mail.ru*

Чабрец ползучий (*Thymus serpyllum* L.), мелисса лекарственная (*Melissa officinalis* L.) и душица обыкновенная (*Origanum vulgare* L.) активно используются в современной фармакологии<sup>1</sup>. Особый интерес в данных лекарственных травах представляют биологически активные вещества, не относящиеся к группе эфирных масел, качественный состав которых недостаточно изучен.

Для идентификации компонентов исследуемых образцов лекарственных растений (ЛРС) применяли различные способы их экстракционного извлечения (водные и спиртовые экстракты, полученные при воздействии ультразвуковых волн, а также при повышенной температуре и давлении). Полученные извлечения анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, идентификацию проводили на основе УФ- и масс-спектров соединений.

В экстрактах всех трех ЛРС были идентифицированы производные гидроксibenзойных и коричных кислот и эфир кофейной и сальвианоловой кислот. В экстрактах чабреца ползучего и душицы обыкновенной также идентифицированы производные лютеолина и апигенина, а в мелиссе лекарственной – производное сальвианоловой кислоты. Установлено, что «мажорным» компонентом для чабреца ползучего, мелиссы лекарственной и душицы обыкновенной является эфир кофейной и сальвианоловой кислот, который определяет принадлежность данных лекарственных трав к семейству Яснотковых и может использоваться в качестве маркера при установлении аутентичности данных ЛРС.

### ***Литература***

1. Куркин В.А. Фармакогнозия. Учебник для студентов фармацевтических ВУЗов (факультетов). – Самара: ООО «ОФОРТ», ГОУ ВПО «Сам ГМУ», 2004, 1180.

Работа выполнена в рамках Государственного Задания Минобрнауки РФ, проект 4.873.2014/К, и РФФИ, грант 15-03-02453-а.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ШАЛФЕЕ ЛЕКАРСТВЕННОМ В УСЛОВИЯХ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТ ЕГО ПРОИЗРАСТАНИЯ

**Милевская В.В., Темердашев З.А., Бутыльская Т.С., Шилько Е.А.**

*Кубанский государственный университет,  
350058, Краснодар, Ставропольская, 149, e-mail: milevskaya\_victoriya@mail.ru*

Шалфей лекарственный (*Salvia Officinalis* L.) используется в медицине в качестве седативного и противовоспалительного средства. Наравне с эфирными маслами, его терапевтическую активность обуславливают биологически активные вещества (БАВ) фенольной природы. При этом климатические условия и антропогенные факторы влияют на накопление БАВ в лекарственном растительном сырье.<sup>1,2</sup>

Изучены образцы шалфея лекарственного (*Salvia Officinalis* L.) пяти торговых марок: «Травы Кавказа» (Краснодарский край, г. Горячий Ключ), ПКФ ООО "ФитоФарм" (Краснодарский край, г. Анапа), ООО "Фарос-21" (Краснодарский край, г. Краснодар), ЗАО «Здоровье» (Московская область, п. Нахабино), ООО «Алтай-Фарм» (Алтайский край, г. Барнаул). Анализу подвергались водно-спиртовые экстракты, полученные под воздействием различных химических и физических факторов. Для проведения испытаний полученных образцов использовали методы высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным и масс-спектрометрическим детектированием. Для идентификации и количественной оценки содержания компонентов использовали стандартные образцы ряда биологически активных соединений.

В экстрактах шалфея лекарственного идентифицированы хинная, протокатеховая, кофейная, розмариновая и цикориевая кислоты, а также лютеолин, апигенин и их производные. Во всех образцах наблюдалось наибольшее содержание розмариновой кислоты и лютеолина-7-О-бета-D-глюкуронида, кроме образца "Фарос-21", в котором содержание лютеолина-7-О-бета-D-глюкуронида оказалось примерно в 2 раза меньше.

### Литература

1. Kaur T., Bhat H.A., Bhat R./ Physio-chemical and antioxidant profiling of *Salvia sclarea* L. at different climates in north-western Himalayas // Acta Physiol Plant, 2015, 37, 132.
2. Kondrat'eva V.V., Voronkova T.V., Shelepova O.V. / Physiological and Biochemical Aspects of Clary (*Salvia sclarea* L.) overwintering in Central Russia // Biology Bulletin, 2008, 35, 3, 255–261.

Работа выполнена в рамках Государственного Задания Минобрнауки РФ, проект 4.873.2014/К, и РФФИ, грант 15-03-02453-а.



## **ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ, ИЗМЕНЕННЫХ В ПРОЦЕССЕ ИХ ИСПАРЕНИЯ**

**Мусорина Т.Н., Аталян Э.В., Колычев И.А.**

*Кубанский государственный университет,  
350040, Краснодар, Ставропольская, 149, e-mail: mustatnik@yandex.ru*

В аналитической практике экологической и пожарно-технической экспертиз часто приходится решать вопрос о наличии следов легковоспламеняющихся нефтепродуктов, подвергнутых влиянию внешних воздействий. При проведении исследований логично, в первую очередь, опираться на компоненты, сохраняющиеся в течение продолжительного времени и позволяющие устанавливать как природу нефтепродукта, так и решать идентификационные задачи. В качестве таких реперных соединений нами, методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием, изучены тяжелые углеводороды, в частности полиароматические соединения, включая их метилпроизводные.

Объектами исследования выбраны образцы бензина и дизельного топлива, измененные в процессе испарения. В ходе проведения испытаний было установлено, что в качестве идентификационного параметра может быть использовано предельное значение соотношения интенсивностей пиков трициклических и бициклических полиароматических углеводородов, позволяющее с высокой достоверностью обнаруживать и идентифицировать тип нефтепродуктов в следах в остатках и испаренных смесях. Исследования проводились на газовых хроматографах «Shimadzu GC-2010» (Япония) с пламенно-ионизационным детектором и хромато-масс-спектрометрическим детектором «GCMS-QP2010 Plus», расшифровку масс-спектров осуществляли по электронным библиотекам «Wiley8 mass spectral library» и «NIST-05».

Работа выполнена на научном оборудовании ЦКП КубГУ.

## **ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОКАИНАМИДА В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ ДЛЯ ФЕНОТИПИРОВАНИЯ АКТИВНОСТИ N-АЦЕТИЛТРАНСФЕРАЗЫ ЧЕЛОВЕКА**

**Нурбиенью Л., Гармонов С.Ю., Салахов И.А., Бухаров С.В., Сопин В.Ф.**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
420015, Казань, К. Маркса, 68, e-mail: lorenskobb@gmail.com*

Обеспечение эффективности и безопасности применения лекарственных веществ (ЛВ) является задачей персонализированной медицины, что во многом определяется генетическими факторами, детерминирующими процессы их метаболизма. Методы биофармацевтического анализа приобретают особое значение в выявлении ферментативной активности метаболических систем и коррекции биохимических фенотипов, а также в осуществлении диагностики и профилактики заболеваний, оценке индивидуальной чувствительности больных при фармакотерапии.

Для ЛВ, содержащих аминные функциональные группы, как прокаинамид, биотрансформация осуществляется главным образом путем реакций N-ацетилирования, и у человека сформированы фенотипы быстрого и медленного метаболизма, различающиеся генетически детерминированной активностью N-ацетилтрансферазы (NAT) гепатоцитов. В настоящее время установление фенотипов ацетилирования при определении концентрации прокаинамида описано только для системного кровотока организма человека, что имеет ограничения по широкому клиническому применению этого теста.

На основе исследований по хроматографическому разделению прокаинамида и его ацетильного метаболита в биологических жидкостях разработана методика определения ЛВ в моче, слюне методом ВЭЖХ и изучена фармакокинетика тест-препарата при его экскреции из организма для установления фенотипа ацетилирования.

Обследованы здоровые добровольцы и оценено их распределение на медленный и быстрый фенотипы. Фармакокинетические расчеты содержания прокаинамида в моче показывают, что препарат выделяется в мочу медленных ацетилаторов два раза больше, чем у быстрых ацетилаторов. Оценка правильности методики демонстрирует отсутствие мешающего влияния различных компонентов биологических жидкостей на результаты ВЭЖХ.

Разработанная методика косвенной оценки активности N-ацетилтрансферазы гепатоцитов человека может быть использована в биофармацевтическом анализе для определения фенотипа ацетилирования пациентов и персонализации дозировки лекарственных препаратов.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ В СОЧЕТАНИИ С ЖИДКОСТНО-ЖИДКОСТНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИЕЙ

**Осколок К.В., Моногарова О.В., Алов Н.В.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские горы, 1-3, e-mail: oskolok@analyt.chem.msu.ru*

Метод рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (**РФА ПВО**) является одним из наиболее эффективных для определения ионов тяжёлых металлов в водах. К числу достоинств метода следует отнести высокую чувствительность и селективность, широкий диапазон определяемых содержаний, многоэлементность, простую технику и экспрессность. Однако чувствительности метода РФА ПВО недостаточно для прямого определения наиболее токсичных металлов (Pb, Hg, Cd) в питьевой воде на уровне ПДК. Принимая во внимание особенности пробоподготовки и формирования аналитического сигнала в методе РФА ПВО, для предварительного концентрирования ионов металлов наиболее эффективно применение жидкостно-жидкостной микроэкстракции.<sup>1</sup> Цель настоящего исследования – разработка гибридного экстракционно-рентгенофлуоресцентного способа определения ртути(II) в питьевой воде.

Процедура селективного экстракционного извлечения ртути(II) в виде  $HgI_2$  бензолом из иодидных растворов<sup>2</sup> модифицирована в нашей работе для использования малого объёма (100 мкл) органической фазы. После смены растворителя (5%  $HNO_3$ ) и введения внутреннего стандарта (Ga, 2 мкг/л) полученный концентрат наносили (5×10 мкл) на гидрофобизированную раствором силикона поверхность кварцевого отражателя. Аналитический сигнал измеряли ( $t_{\text{экс.}} = 1000$  с) на спектрометре **S2 PICOFOX (Bruker Nano GmbH, Германия)**. Разработанный способ позволяет определять ртуть(II) в питьевой воде на уровне  $10^{-2}$ –10 мкг/л ( $s_r < 0,12$ ). Правильность результатов анализа подтверждена способом «введено–найдено».

### **Литература**

1. Осколок К.В., Моногарова О.В., Алов Н.В. // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2016. Т. 57. № 5 (в печати).
2. Киш П.П., Спиваков Б.Я., Роман В.В., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32. Вып. 10. С. 1942–1950.

В работе использовано оборудование, приобретённое за счёт средств Программы развития Московского университета. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 14-23-00012.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЁГКИХ ЛАНТАНИДОВ В МИНЕРАЛЬНОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ

Осколок К.В., Моногарова О.В., Алов Н.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: oskolok@analyt.chem.msu.ru

Редкоземельные элементы (РЗЭ) служат индикаторами окислительно-восстановительных геохимических процессов, протекающих при формировании горных пород.<sup>1</sup> При изучении этих процессов возникает задача определения РЗЭ в морских, речных и подземных водах на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-1}$  мкг/л. Для решения этой задачи используют один из наиболее чувствительных и дорогостоящих методов анализа – масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой после предварительного удаления мешающих компонентов (в том числе, снижения уровня минерализации воды).<sup>2</sup> Цель нашего исследования – разработка альтернативного способа определения лёгких лантанидов в минеральной воде методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением.

Процедура пробоподготовки включала следующие этапы: (1) соосаждение ионов РЗЭ из анализируемого раствора (pH 5,5) на коллекторе – гидроксиде железа(III); (2) фильтрование, растворение, повторное осаждение гидроксида железа (pH 3,0–3,5) и сброс коллектора; (3) извлечение ионов РЗЭ из фильтрата методом дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции (аммиачный буферный раствор; экстрагирующая смесь – хлороформ, этанол, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол [2]; (4) замена растворителя (200 мкл  $\text{CHCl}_3 \rightarrow 100$  мкл 5%  $\text{HNO}_3$ ), введение внутреннего стандарта (Ga, 2 мкг/л); (5) нанесение концентрата ( $5 \times 10$  мкл) на гидрофобизированную раствором силикона поверхность кварцевого отражателя. Аналитический сигнал измеряли ( $t_{\text{экс.}} = 1000$  с) на спектрометре **S2 PICOFOX (Bruker Nano GmbH, Германия)**. Разработанный способ позволяет определять **La, Ce, Pr, Nd и Sm** в минеральной воде на уровне  $10^{-2}$ – $10^{-1}$  мкг/л. Правильность результатов анализа подтверждена способом «введено–найдено».

### Литература

1. Перельман А.И. Геохимия. М., 1988. 527 с.
2. Подколзин И.В., Амелин В.Г., Третьяков А.В. // *Масс-спектрометрия*. 2012. Т. 9. № 4. С. 253–259.

В работе использовано оборудование, приобретённое за счёт средств Программы развития Московского университета. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 14-23-00012.

## СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Оскотская Э.Р., Грибанов Е.Н.

*Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева,  
302026, Орёл, Комсомольская, 95, e-mail: gribanoven@gmail.com*

Получение новых сорбционных материалов с улучшенным комплексом характеристик и систематическое изучение свойств имеющихся сорбентов остается актуальной задачей аналитической химии. Особого внимания заслуживают природные алюмосиликаты. Они находят практическое применение при решении широкого круга задач, связанных с разделением и концентрированием веществ. Это доступное и более дешевое сырье по сравнению с синтетическими материалами.

В настоящей работе систематически изучены сорбционные свойства природного алюмосиликата Хотынецкого месторождения в статических условиях методом ограниченного объема при периодическом перемешивании по отношению к некоторым антибиотикам (тетрациклин, доксициклин, левомицетин, пенициллин, стрептомицин); тяжелым, в том числе радиоактивным металлам (Hg(II), Pb(II), Fe(III), As(III), Al, Cd, Zn, U(VI), Sr(II), Ni); ароматическим углеводородам (бенз(а)пирен, фенол); углеводам (крахмал и сахароза), пестицидам (фосфор- и хлорорганические, триазолы, ртутьорганические, синтетические пиретроиды).

Установлено влияние кислотности водной среды и времени контакта фаз на степень извлечения аналитов. Найдена сорбционная емкость алюмосиликата по каждому из веществ, коэффициенты распределения в системе «сорбент-аналит» и константы устойчивости образующихся на поверхности комплексов. Показана возможность нивелирования матричного эффекта при определении пестицидов из экстрактов на основе ацетона, гексана, системы ацетон:вода(1:1) и ацетонитрила. На основе данных ИК-спектрометрии и изотерм сорбции веществ сделаны предположения о вероятном химизме сорбционных процессов.

Полученные данные положены в основу разработанных и апробированных способов очистки природных и технических вод от тяжелых металлов; комбинированных сорбционно-хроматографических методик определения антибиотиков в молочных продуктах, пестицидов в зерне и зерновой продукции, бенз(а)пирена в объектах легкой промышленности. Достоинствами предлагаемых методик являются экспрессность, хорошие метрологические характеристики, простота исполнения, низкая себестоимость анализа и возможность замены импортных сорбционных материалов.

## ПРИМЕНЕНИЕ ХЕЛАТСОДЕРЖАЩИХ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Пахнutowa Е.А., Слизов Ю.Г.

Томский государственный университет,  
634050, Томск, проспект Ленина, 36, e-mail: pakhnutovae@mail.ru

В настоящее время наиболее эффективным методом концентрирования летучих органических соединений (ЛОС) из водных сред является динамическая сорбция. К универсальным сорбентам относятся пористые кремнеземы, структурные характеристики которых можно варьировать в процессе синтеза. В результате химического модифицирования  $\text{SiO}_2$  хелатами  $\beta$ -дикарбонильных соединений на поверхности образуются центры, способные к проявлению специфических межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат-сорбент, что позволяет повысить эффективность динамического газовой экстракции ЛОС из воды.<sup>1</sup>

В данной работе изучены сорбционные свойства хелатсодержащих материалов на основе Силохрома С-120 с привитыми слоями ацетилацетонатов, этилацетоацетатов и малонатов никеля.

Основным параметром, характеризующим процесс динамической сорбции, является коэффициент концентрирования  $K$  (%), зависимость которого от природы привитого хелата представлена на рис. 1.

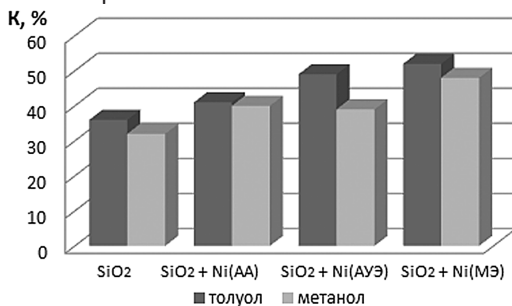


**Рисунок 1.** Коэффициенты концентрирования ЛОС на исследуемых сорбентах

Полученные данные свидетельствуют о возможности использования хелатсодержащих сорбентов для предварительного концентрирования различных классов органических соединений из водных растворов с целью их последующего газохроматографического определения.

### Литература

1. Pakhnutova E.A., Slizhov Yu.G. *Inorganic Materials* 2015, **51**, 572.

## ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ИОНОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СВЕРХЗВУКОВОЙ ГАЗОВОЙ СТРУИ, ПРОПУЩЕННОЙ ЧЕРЕЗ ОБЛАСТЬ ИОНИЗАЦИИ

Разников В.В.,<sup>а</sup> Зеленов В.В.,<sup>а</sup> Апарина Е.В.,<sup>а</sup> Пихтелев А.Р.,<sup>а</sup>  
Сулименков И.В.,<sup>а</sup> Разникова М.О.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>*Филиал Института энергетических проблем химической физики  
им. В.Л. Тальрозе РАН, 142432, Черноголовка, проспект акад. Семёнова, 1/10,  
e-mail: vraznikov@yahoo.com*

<sup>б</sup>*Институт проблем химической физики РАН,  
142432, Черноголовка, проспект Семенова, 1*

Создание и транспортировка ионного потока в масс-анализатор является одной из центральных проблем в масс-спектрометрии. Представлялось, что пропускание относительно плотного молекулярного пучка или сверхзвуковой газовой струи через источник электронной ионизации может обеспечить оптимальное решение проблемы, хотя бы в случае анализа газовых смесей. Однако, практическая реализация этого подхода не продемонстрировала кардинального увеличения эффективности формирования регистрируемого потока ионов. Альтернативный подход состоит в том, чтобы использовать энергию атомов и ионов в сверхзвуковой струе, пропущенной через область ионизации, для формирования анализируемых ионов внутри вакуумной части масс-спектрометра, когда их транспортировка в масс-анализатор значительно упрощена. В этом случае возможно образование ионов как из газовых смесей, так и из жидкостей. Для реализации подобного источника важной является способность сверхзвуковой струи к транспортировке ее энергоемких составляющих на достаточное расстояние, особенно для экстракции ионов из жидкости. В докладе описываются результаты исследования способности сверхзвуковой струи, сформированной внутри цилиндрического канала, к использованию энергии нагретого потока газа на входном конце канала, к получению узко направленного потока метастабильно возбуждённых атомов, накоплению достаточно плотного и «нагретого» до температуры около 6000K облака ионов внутри радиочастотного квадрупольного, через который проходит сверхзвуковая струя.

Работа выполняется при поддержке Программы 8 Фундаментальных исследований Президиума РАН.

## **РАЗДЕЛЕНИЕ И ДЕКОМПОЗИЦИЯ ЗАРЯДОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ИОНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОРАСПЫЛЕНИЕМ, КАК СПОСОБ ВЫЯВЛЕНИЯ ИНФОРМАЦИИ О СТРУКТУРЕ БИОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ**

**Разников В.В.,<sup>а</sup> Разникова М.О.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>*Филиал Института энергетических проблем химической физики  
им. В.Л. Тальрозе РАН, 142432, Черноголовка, проспект акад. Семёнова, 1/10*

<sup>б</sup>*Институт проблем химической физики РАН,  
142432, Черноголовка, проспект Семенова, 1, e-mail: raznikova.mari@yandex.ru*

Измеряемые при электрораспылении масс-спектры биомолекул обычно включают серии многозарядных ионов, обусловленных переносом протонов либо других носителей заряда между ионами биомолекул и средой жидкой или газовой. Распределения ионов по удерживаемым носителям заряда содержат в себе информацию о пространственной структуре биомолекул. Её выявление может быть важным при диагностике патологий, вызванных конформационными нарушениями в белковых молекулах. Обычно в литературе анализ зарядовых распределений сводится к определению среднего заряда и ширины распределения, из чего можно заключить, в свёрнутом или денатурированном виде находятся рассматриваемые биомолекулы в растворе. Иногда в наблюдаемом распределении выявляют вклады гауссовой формы, которые приписывают различным конформациям одних и тех же биомолекул. Нами разработан новый способ разделения и декомпозиции многомерных зарядовых распределений ионов, обусловленных удерживанием наряду с протоном и других носителей заряда, например, ионов щелочных металлов. В результате вычисляются оценки вероятностей удерживания таких носителей заряда отдельными функциональными группами выделенных конформаций биомолекулы. В докладе описывается применение этого метода к анализу двумерного зарядового распределения цитохрома с сердца лошади, показавшее наличие по крайней мере двух конформаций этого белка в рассматриваемых условиях.

Работа выполняется в рамках Программы 8 Фундаментальных исследований Президиума РАН.



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

**Рахимова О.В.,<sup>а</sup> Баянов В.А.,<sup>а</sup> Рахимов В.И.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет  
им. В.И. Ульянова, 197376, Санкт-Петербург, проф. Попова, 5,  
e-mail: olga-18061963@yandex.ru

<sup>б</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
198504, Санкт-Петербург, Университетский проспект, 26

Нами разработана методика определения германия и кремния в виде молибденовых гетерополианионов (ГПА) методом дифференциально-кинетической спектрофотометрии в совместном присутствии без предварительного разделения и концентрирования. С точки зрения химической кинетики такой подход представляется возможным, поскольку было установлено, что при значении водородного показателя  $\text{pH} = 1,2$  константы скорости образования кремнемолибденового ГПА ( $2,7 \text{ мин}^{-1}$ ) и изомерного перехода для германомолибденового ГПА ( $0,06 \text{ мин}^{-1}$ ) различаются на 2 порядка<sup>1</sup>.

Предварительные кинетические эксперименты на модельных растворах при  $\text{pH} = 1,2$  показали отсутствие синергетического эффекта в реакциях комплексообразования и аддитивность оптических плотностей растворов, содержащих германо- и кремнемолибденовые ГПА. Полученные результаты подтверждают, что вклад каждого компонента в суммарное значение оптической плотности раствора можно оценить по разнице кинетических характеристик реакций образования ГПА для каждого элемента.

В ходе экспериментов было установлено, что у данного метода существует следующее ограничение: суммарное содержание германия и кремния не должно превышать  $4,5 - 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ . Погрешность определения составляет 2-3 % (отн.)<sup>2</sup>.

### **Литература**

1. Баянов В.А., Рахимова О.В., Рахимов В.И., Сёмов М.П. *Журнал общей химии*, 2013, **83**, № 11, 1921.
2. Баянов В.А., Рахимова О.В., Рахимов В.И., Сёмов М.П. *Физика и химия стекла*, 2016, **42**, № 2, 214.

Работа выполнена в рамках государственного заказа «Проведение научно-исследовательских работ (фундаментальных научных исследований, прикладных научных исследований и экспериментальных разработок)» базовой части государственного задания Минобрнауки России. Код проекта: 2548.

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕЙРОСЕТЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ НА СТАДИИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА В ПИА**

**Решетникова В.Н., <sup>а</sup> Кузнецов В.В.<sup>б</sup>**

*<sup>а</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет  
имени Н.Г. Чернышевского, Балашовский институт,  
412309, Балашов, К. Маркса, 29, e-mail: vnresh@yandex.ru*

*<sup>б</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
125047, Москва, Миусская площадь, 9*

Нейросетевые технологии являются одним из основных направлений исследований в области искусственного интеллекта. Искусственная нейронная сеть (ИНС) – это компьютерная программа, которая реализует специфические алгоритмы, имитирующие взаимодействие нейронов головного мозга человека. В химии ИНС применяют для решения задач классификации, кластеризации, аппроксимации, оптимизации и прогнозирования.

Ценным «интеллектуальным» свойством ИНС является её способность к обучению на примерах. Обученная нейронная сеть далее может выдавать правильные решения для широкого класса новых данных, генерировать новое знание о свойствах исследуемых систем. Это позволяет оптимизировать предварительное изучение химико-аналитического процесса при разработке новой методики в химическом анализе.

ИНС успешно применена авторами<sup>1</sup> для прогноза величины степени протекания реакции  $Al(III)$  с органическими реагентами в проточно-инжекционной спектрофотометрии. Входными параметрами ИНС служили характеристики реагентов (удельный заряд анионной формы, эффективный заряд на донорном атоме, расстояние между донорными атомами) и параметры проточной системы (объём пробы, скорость потока реагента).

Сократить трудовые и материальные затраты можно через уменьшение числа входных параметров. Для этого нужно оценить их влияние на устойчивую работу ИНС после обучения. Исследование значимости каждого из параметров проводилось путём его исключения из обучающей выборки. Вычислительный эксперимент показал, что максимальное влияние на качество прогноза оказывают скорость потока реагента и расстояние между донорными атомами.

Описанный хеометрический подход является универсальным и эффективным для стадии предварительного эксперимента в ПИА.

### ***Литература***

1. Решетникова В.Н., Кузнецов В.В., Бородулин С.С. Журнал аналитической химии, 2016, **71**, № 3, 256.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ПОЧВ В ВИНОГРАД

**Титаренко В.О., Каунова А.А., Темердашев З.А.**

*Кубанский государственный университет,  
350058, Краснодар, Ставропольская, 149, e-mail: viktoriya.pinchuk@list.ru*

Настоящая работа посвящена исследованию трансформации химических элементов из почв в виноград в зависимости от свойств почв и биологических особенностей растений. Для разработки надежных подходов к идентификации кубанских вин необходимо получить данные о составе вин, винограда и почв различных винодельческих регионов края. Нами изучены образцы почв и винограда, предоставленные двумя винодельческими предприятиями Краснодарского края на содержание 20 элементов. Исследовались следующие сорта винограда: «Каберне Совиньон», «Каберне Фран», «Рислинг», «Мерло», «Мускат Оттонель».

В процессе работы были оптимизированы условия анализа почв и винограда с учетом влияния матричных компонентов пробы на аналитический сигнал определяемых элементов. К полученным в оптимизированных условиях данным был применен пошаговый дискриминантный метод анализа, в котором все исследуемые элементы выступали в качестве химических дескрипторов, а сорт, возделываемого винограда – зависимой категориальной переменной. Применение данного метода позволило с высокой степенью вероятности разделить различные изучаемые участки виноградарства. Для дифференцирования полученных результатов по содержанию элементов в ягодах винограда и оценки возможного разделения винограда по сорту также проводили дискриминантный анализ, который показал, что значимыми факторами дискриминантной функции являются содержания 7 элементов.

Для исследования взаимосвязей в системе почва-виноград применили канонический анализ, позволяющий проверить корреляцию между различными наборами данных на многомерном уровне. Были определены два набора переменных: первый включает набор переменных дискриминантного анализа для подвижных форм элементов почв, второй – для винограда.

Проведенный анализ показывает наличие значимой корреляции между многоэлементными составами системы почва - винограда, т. е. содержание металлов в винограде в достаточно большой степени обусловлено их поступлением из почв.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ АНДРОГЕННЫХ СТЕРОИДОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ ЧЕЛОВЕКА

**Титорова В.Д.,<sup>а</sup> Азарян А.А.,<sup>а</sup> Темердашев А.З.,<sup>а</sup> Светличная Е.В.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Кубанский государственный университет,  
350040, Краснодар, Ставропольская, 149, e-mail: valentina.titorova@mail.ru

<sup>б</sup>«Наркологический диспансер» министерства здравоохранения,  
350080, Краснодар, Тюляева, 16

Андрогенные анаболические стероиды являются одним из наиболее значимых факторов биологического паспорта здоровья профессиональных спортсменов. В тоже время они играют важную роль в установлении клинической практики, поскольку могут служить индикаторами как наследственных, так и приобретенных заболеваний<sup>1-3</sup>.

На сегодняшний день основным способом их определения является газохроматографический анализ с масс-спектрометрическим детектированием, требующий проведение предварительной очистки, концентрирования и дериватизации пробы.

Нами изучена возможность применения ВЭЖХ-МС/МС и ГХ-МС/МС для проведения анализа и подтверждения полученных данных. Использование двух методов существенно повышает точность и надежность проводимого исследования, и, в ряде случаев, позволяет расширить круг определяемых веществ.

### **Литература**

1. Gachet M.S., Rhyn P. *Journal of Chromatography B*, **976–977**, 2015, 6.
2. Hauser B., Deschner T., Boesch C. *Journal of Chromatography B*, **862**, 2008, 100.
3. Zhang Z., Duan H., Zhang L., Chen X., Liu W., Chen G. *Talanta*, **78**, 2009, 1083.

Работа выполнена в рамках Государственного Задания Минобрнауки РФ, проект 4.873.2014/К, и финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-02453 А, на научном оборудовании ЦКП КубГУ.

## МНОГОМЕРНАЯ ИОН-ПАРНАЯ ВЭЖХ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЯХ

Филимонов В.Н.

*Новомосковский институт (филиал) Российского химико-технологического  
университета им. Д.И.Менделеева, 301665, Новомосковск, Дружбы, 8,  
e-mail: vladfilimonov@rambler.ru*

Водорастворимые витамины (ВРВ) представляют собой сильнополярные соединения, диссоциирующие в водных растворах<sup>1</sup>. Хромаографическое разделение смеси ВРВ может быть выполнено вариантом ион-парной обращено-фазовой ВЭЖХ (ОФ ВЭЖХ). В качестве ион-парных реагентов чаще всего применяют алкиламмониевые соединения<sup>2</sup> (бромиды тетрабутиламмония и цетилтриметиламмония).

Цель настоящего исследования: а) систематическое исследование хроматографического поведения синтетических водорастворимых витаминов ( $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_6$ ,  $B_{12}$ ,  $B_c$ ,  $C$ ,  $PP$ ,  $PP$ амид на сорбенте нерегулированной формы (Silasorb- $C_{18}$ ) в условиях изократической ион-парной ОФ ВЭЖХ. В качестве ион-парного реагента сравнивались четвертичные аммониевые и фосфониевые соединения; б) разработка схемы рационального выбора состава подвижной фазы, исходя из априорной информации об анализе; в) оптимизация режима работы схемы многомерного хроматографирования.

Проведенные исследования показали перспективность применения в качестве ион-парного реагента алкиламинофосфониевых соединений, по сравнению с алкиламмониевыми солями, для разделения многокомпонентных смесей водорастворимых витаминов.

Обсуждается схема многомерного хроматографирования, сочетающая обращенно-фазовую и ион-парную ВЭЖХ в режиме изократического элюирования, которая обеспечивает эффективное разделение всего спектра исследованных витаминов, одновременно присутствующих в анализе. Приводится оптимальный режим ее работы.

Многомерная ион-парная ВЭЖХ положена в основу разработки методик выполнения измерения водорастворимых витаминов в сложных многокомпонентных фармацевтических рецептурах (инъекционные препараты и таблетированные формы). Достоинством предлагаемых методик являются возможность одновременного качественного и количественного контроля водорастворимых витаминов, отсутствие сложного алгоритма пробоподготовки, высокая точность и экспрессность, низкая стоимость серийных анализов. Методики прошли испытания на предприятиях г. Белгорода.

### **Литература**

1. Миндел Э. Справочник по витаминам и минеральным веществам. Пер. с англ. М.: Медицина и питание, 2000. 432 с.
2. Филимонов В.Н., Колосова И.Ф., Баятинская Л.Н. Хроматографическое поведение водорастворимых витаминов//Ж. аналит. химии. – 1991. – Т. 46, №4. – С. 758-761.

## ТЕХНИКА МНОГОКОЛОНОЧНОГО ВЭЖХ ХРОМАТОГРАФИРОВАНИЯ ПРИ АНАЛИТИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ В СЛОЖНЫХ РЕЦЕПТУРАХ

**Филимонов В.Н.,<sup>а</sup> Денисова Л.В.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Новомосковский институт (филиал) Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, 301665, Новомосковск, Дружбы, 8,  
e-mail: vladfilimonov@rambler.ru

<sup>б</sup>Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 308012, Белгород, Костюкова, 6

В работе изучены хроматографические системы разделения смеси жирорастворимых витаминов (А, Е, D<sub>2</sub>, К<sub>3</sub>) в условиях нормально-фазовой ВЭЖХ. Исследования проводились на жидкостном хроматографе «Цвет» с УФ-детектором ( $\lambda = 254$  нм) при элюировании бинарными подвижными фазами (гексан с добавками: изопропиловый спирт, хлороформ, метиленхлорид, диэтиловый эфир) через стальные колонки, заполненные полярными адсорбентами: Silasorb-600, Silasorb-NH<sub>2</sub>, Silasorb-CN.

Полученный массив экспериментальных данных, обработанный методами корреляционного анализа показал, что в рассмотренных хроматографических системах достигается эффективное разделение отдельных комбинаций витаминов. Для хроматографирования пробы с полным набором жирорастворимых витаминов, значительно различающихся по полярности, необходимо градиентное элюирование. Однако, градиентное элюирование, сопровождается (особенно в режиме нормально-фазовой ВЭЖХ<sup>1</sup>) нестабильностью базовой линии, низкой воспроизводимостью параметров удерживания, малой экспрессностью анализа, поскольку требуется время для восстановления рабочего режима колонки. Решить подобную проблему можно при изократическом элюировании смеси витаминов подвижной фазой (0,03 М раствор изопропилового спирта в гексане) на соединенных последовательно и подключаемых в процессе работы колонках с изученными сорбентами.

По данным удерживания витаминов в рассмотренных хроматографических системах составлена схема выбора оптимальных условий разделения в режиме нормально-фазовой ВЭЖХ проб с различным сочетанием витаминов.

Многоколоночное хроматографирование положено в основу разработки методик выполнения измерения жирорастворимых витаминов в микрокапсулированных препаратах и премиксах для сельского хозяйства.

### **Литература**

1. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии.- Воронеж, Изд-во «Водолей», 2004.-528с.

## ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕЙСТВУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТАХ ПОСЛЕ СОРБЦИОННОГО И ЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ

Чапленко С.А., Шульц Э.В., Иванов В.М., Моногарова О.В., Осколок К.В.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские горы, 1-3, e-mail: o\_monogarova@mail.ru*

Согласно российской и зарубежным фармакопеям, для определения действующих веществ (ДВ) в фармацевтических препаратах (ФП) традиционно используют как химические, так и инструментальные методы, например, высокоэффективную жидкостную хроматографию или инфракрасную спектроскопию. Низкая селективность первых существенно ограничивает круг определяемых ДВ, а высокая стоимость последних и требования к квалификации оператора – распространённость в аналитических лабораториях (например, в аптеках). В связи с этим, разработка технически простых и достаточно селективных способов определения ДВ в ФП является актуальной задачей современной фармацевтической химии.

Цель нашего исследования – иллюстрация возможностей комбинированного химико-инструментального подхода, основанного на сорбционном или экстракционном извлечении ДВ из ФП с последующим цветометрическим определением. В настоящей работе предложены способы цветометрического определения тетрациклина в виде окрашенного комплекса с ионами железа(III), а также витамина В<sub>12</sub> в виде окрашенных роданидных комплексов кобальта(II) после химической минерализации цианкобаламина. Для отделения от сопутствующих компонентов ФП аналиты извлекали из растворов пенополиуретановым (ППУ) сорбентом на основе простых эфиров, либо микроэкстракцией диэтиловым эфиром или хлороформом. Для измерения аналитического сигнала (светлоты выбранного цветового RGB-канала) в фазе сорбента или на отражателе (после испарения растворителя) применяли офисный планшетный сканер и бесплатную программу для просмотра и редактирования растровых изображений.

В работе показано, что развитый химико-инструментальный подход применим для определения как органических, так и металлоорганических ДВ ФП. Он технически прост, обладает чувствительностью и селективностью, достаточной для решения многих задач фармацевтической химии. Для его реализации нужны небольшие количества аналитических реагентов, дешёвый и доступный ППУ сорбент или предельно малые объёмы органических растворителей. Для измерения аналитического сигнала не требуются специализированные и дорогостоящие приборы.

## ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ВИТАМИННО-МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ В СОЧЕТАНИИ С ЖИДКОСТНО-ЖИДКОСТНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИЕЙ

Чапленко А.А., Шульц Э.В., Иванов В.М., Моногарова О.В., Осолок К.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские горы, 1-3, e-mail: o\_monogarova@mail.ru

Контроль микроэлементного состава витаминно-минеральных комплексов (ВМК) является одной из приоритетных фармацевтических задач. Содержание жизненно-важных микроэлементов в коммерческих ВМК варьируется от десятков микрограмм до десятков миллиграмм на грамм препарата. Учитывая специфику анализируемых объектов, в соответствии с Фармакопеей РФ, для определения микроэлементов используют высокочувствительные и высокоселективные методы, чаще всего, пламенную атомно-абсорбционную спектроскопию.<sup>1</sup> К недостаткам указанного метода следует отнести, прежде всего, высокую стоимость используемого оборудования.

Цель настоящего исследования – разработка простого и доступного способа определения ряда микроэлементов (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) в ВМК. Для достижения поставленной цели предложен гибридный подход – сочетание жидкостно-жидкостной микроэкстракции (ЖЖМЭ) с последующим цветометрическим определением. Разработанный способ включает несколько стадий: (1) проведение реакции ионов металла с фотометрическим реагентом (например, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом) в оптимальных условиях (после устранения мешающего влияния остальных микроэлементов); (2) ЖЖМЭ окрашенного продукта хлороформом; (3) измерение аналитического сигнала (светлоты выбранного цветового RGB-канала) с помощью офисного сканера и бесплатной компьютерной программы для редактирования растровых изображений. Разработанный подход использован для определения указанных выше микроэлементов в ВМК «Алфавит» и «Компливит». Применение ЖЖМЭ позволяет достигнуть высокой чувствительности определения (нижняя граница определяемых содержаний  $\sim 10^{-4}$ – $10^{-5}$  мас. %) при использовании малого объема токсичных органических растворителей, а низкая стоимость проведения цветометрических измерений обеспечивает доступность методик. К преимуществам разработанного подхода также следует отнести простоту проведения эксперимента.

### Литература

1. Государственная Фармакопея Российской Федерации (XII издание).



## ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОТОНИНА И ТРИПТОФАНА НА ЭЛЕКТРОДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА ИЛИ СЕРЕБРА

Шайдарова Л.Г., Челнокова И.А., Ильина М.А., Гедмина А.В.,  
Валимухаметова И.Р., Будников Г.К.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, химический Институт  
им. А.М.Бутлерова, 420008, Казань, Кремлевская, 18,  
e-mail: Degteva\_marina@rambler.ru*

Триптофан (Трп) является незаменимой аминокислотой и предшественником серотонина (5-ГТ), который относят к нейромедиаторам и гормонам. Для их количественного определения используют различные методы, в том числе вольтамперометрию с химически модифицированными электродами (ХМЭ). В качестве универсальных катализаторов для многих электрохимических реакций используют благородные металлы.

Установлена каталитическая активность наночастиц золота и серебра, нанесенных на поверхность электрода из стеклоуглерода (СУ), при электроокислении 5-ГТ и Трп. Каталитический эффект проявляется в увеличении тока окисления модификатора и уменьшении потенциала окисления субстрата на ХМЭ по сравнению с немодифицированным электродом. Изучено влияние способа модификации электрода на величину каталитического эффекта. Иммуобилизацию металлов на СУ проводили путем электроосаждения, сорбции наночастиц металла на самоорганизующийся монослой (СОМС) цистеина и нанесением наночастиц металла по золь-гель технологии. Наибольший каталитический эффект получен на электроде, модифицированном СОМС цистеина с наночастицами золота. Каталитический эффект зависит от pH среды. ХМЭ с наночастицами золота проявляют каталитическую активность при окислении 5-ГТ и Трп как в кислой, так и в нейтральной среде, а с наночастицами серебра только в нейтральной среде.

Разработаны способы вольтамперометрического определения Трп и 5-ГТ на модифицированных электродах. Установлено, что использование электрода, модифицированного СОМС цистеина с наночастицами золота, позволяет проводить селективное вольтамперометрическое определение Трп и 5-ГТ в присутствии аскорбиновой кислоты. На анодной ветви вольтамперограммы регистрируются три четко выраженных пика окисления аскорбиновой кислоты, 5-ГТ и Трп при  $E_n$  0.40, 0.60 и 0.95 В соответственно. Градуировочные графики линейны в диапазоне концентраций от  $5 \times 10^{-7}$  до  $5 \times 10^{-3}$  М. Относительное стандартное отклонение не превышает 5.0 % во всем диапазоне исследуемых концентраций.

## УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА АНАЛИЗА АМИНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

**Шапошников М.Н.,<sup>а,б</sup> Севко А.В.,<sup>а</sup> Зайцев С.Ю.<sup>а,б</sup>**

*<sup>а</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт животноводства  
им. акад. Л.К. Эрнста, 142132, Московская область, Подольский район,  
пос. Дубровицы, 60, e-mail: mn\_shaposhnikov@mail.ru*

*<sup>б</sup>Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии  
(МВА имени К.И. Скрябина), 109472, Москва, Академика Скрябина, 23*

В биохимии существует потребность в простой и быстрой методике подготовки продуктов животного происхождения для аминокислотного анализа.

Усовершенствована стандартная методика подготовки образцов, основанная на солянокислом гидролизе белков биологических образцов при 110°C в течение 24 часов. Усовершенствования были связаны со следующим: при гидролизе влажных проб, использовали более концентрированную соляную кислоту, конечная концентрация в пробирках составляла 6 М; до начала гидролиза в пробирку к образцу добавляли, в качестве внутреннего стандарта, раствор норлейцина; не использовали октанол-1 и ротаторный испаритель, а выпаривали в сушильном шкафу 160 мкл гидролизата при 100 °C; высушенный остаток растворяли в 1 мл раствора цитратного буфера с pH 2,20; нерастворимый остаток центрифугировали.

Анализ аминокислотного состава гидролизатов осуществляли на ВЭЖХ Shimadzu LC-20 Prominence (Япония), с реакционным модулем для пост-колоночной дериватизацией нингидрином Sevko&Co (Россия), оснащенный абсорбционным детектором ( $\lambda_{\text{ем}} = 440 \text{ нм}, 570 \text{ нм}$ ) и колонкой с ионообменной смолой (4,6 x 150 мм). Так, анализ пробы молока коровы (симментальской породы) показал следующий аминокислотный состав (мг/мл): аспарагиновая кислота (+аспарагин) – 2,95, треонин – 1,72, серин – 2,32, глутаминовая кислота (+глутамин) – 8,16, пролин – 3,67, глицин – 0,69, аланин – 1,14, цистеин – 0,11, валин – 2,39, метионин – 0,97, изолейцин – 2,02, лейцин – 3,59, тирозин – 1,72, фенилаланин – 1,76, гистидин – 1,14, лизин – 1,14, аргинин – 1,39.

Таким образом, усовершенствованная методика позволяет упростить и ускорить процесс подготовки проб для определения количественного состава аминокислот продуктов животного происхождения (в сумме).

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект 14-36-00039.

## СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛТРИАЗОЛА

**Шаулина Л.П.,<sup>а</sup> Ермакова Т.Г.,<sup>б</sup> Кузнецова Н.П.,<sup>б</sup> Бабенко Т.А.<sup>а</sup>**

*<sup>а</sup>Иркутский государственный университет,  
664003, Иркутск, К.Маркса,1, e-mail: dekanat@chem.isu.ru*

*<sup>б</sup>Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН,  
664003, Иркутск, Фаворского, 1*

Проблема концентрирования и выделения, являясь актуальной для химии благородных металлов, эффективно решается с использованием комплексообразующих полимерных сорбентов. Ассортимент представленных сорбентов достаточно многообразен, но применение их требует использования доступных исходных соединений и несложных схем синтеза, обеспечивающих высокий выход и чистоту продукта.

Сополимеры на основе винилтриазолов зарекомендовали себя в качестве эффективных комплексообразующих сорбентов для концентрирования благородных металлов.

Изучена сорбционная активность сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) со стиролом (СТ) и дивинилбензолом (ДВБ) с различным соотношением компонентов по отношению к тетрахлоридному комплексу золота. Содержание азота в сополимерах изменяется от 16 до 33%.

Установлено, что в интервале кислотности 1-7М происходит снижение сорбции тетрахлоридного комплекса золота в соляной, серной и в большей мере азотной кислоты. Сорбционные свойства сополимеров как анионообменников и лигандов обеспечиваются способностью атома азота гетероцикла протонироваться и участвовать в донорно-акцепторном взаимодействии с ацидокомплексом золота. Образование комплекса в фазе сорбента доказано данными ИК и КР- спектроскопии.

Особенностью сорбционного концентрирования является высокая скорость установления равновесия - 20 мин при времени полусорбции 7 мин. Исследованием кинетических закономерностей сорбции установлен пленочный тип диффузии. Сорбционная емкость и коэффициенты распределения для 1М растворов изменяются от 65 мг/г;  $5 \cdot 10^3$  (HNO<sub>3</sub>) до 350 мг/г;  $6 \cdot 10^4$  (HCl).

Сорбенты легко регенируются солянокислым раствором тиомочевины, возможно их использование в трех циклах сорбция-десорбция. Изучена возможность сорбционного атомно-абсорбционного определения золота в образцах медного концентрата, коэффициент вариации не превышает 7%.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА АСФАЛЬТЕНОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ НЕФТИ С ПОМОЩЬЮ Н-ГЕПТАНА

**Ширяева Р.Н., Рыскулова Г.Р., Серебренников Д.В., Кудашева Ф.Х.**

*Башкирский Государственный Университет,  
450076, Уфа, 3. Валиди, 32, e-mail: gryskulova@bk.ru*

В данной работе проведено исследование состава асфальтенов, выделенных из нефти месторождения Северные Бузачи осаждением н-гептаном.

ИК-спектры асфальтенов снимали на спектрометре фирмы « Shimadzu » в диапазоне частот 4000-650 см<sup>-1</sup>. В высокочастотной области наблюдаются валентные колебания ОН<sup>-</sup> групп (3600 см<sup>-1</sup>), ассиметричные и симметричные колебания СН<sub>3</sub> и СН<sub>2</sub>- групп (2950, 2922, 2850 см<sup>-1</sup>), деформационные колебания СН<sub>3</sub> и СН<sub>2</sub>- групп (1460 см<sup>-1</sup>) и колебания концевых метильных групп (1380 см<sup>-1</sup>). Содержание алкильных групп значительно ниже в асфальтенах по сравнению с исходной нефтью.

По стандартным методикам рассчитаны спектральные коэффициенты ароматичности (C<sub>1</sub>), окисленности (C<sub>2</sub>), разветвленности (C<sub>3</sub>), алифатичности (C<sub>4</sub>) и осерненности (C<sub>5</sub>) (табл.).

Таким образом, с помощью ИК- спектроскопии показано, что под действием гептана из асфальтенов удаляются ассоциированные с ними высокомолекулярные нефтяные компоненты, а также н-алканы, что приводит к разрушению над молекулярных структур асфальтенов и увеличению степени их ароматизации.

**Таблица 1.** Спектральные коэффициенты для асфальтенов.

|                       | Оптические плотности максимума полос поглощения, см-1 |      |      |      |      |      | C1   | C2   | C3   | C3   | C4   |
|-----------------------|-------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                       | 1710                                                  | 1600 | 1460 | 1380 | 1030 | 720  |      |      |      |      |      |
| Асфальтены гептановые | 0,10                                                  | 0,14 | 0,18 | 0,15 | 0,13 | 0,10 | 1,40 | 0,78 | 0,83 | 1,17 | 0,72 |
| Асфальтены гексановые | 0,14                                                  | 0,18 | 0,22 | 0,18 | 0,13 | 0,15 | 1,20 | 0,64 | 0,82 | 1,15 | 0,59 |

### **Литература**

1. Иванова Л.В., Кошелев В.Н., Буров Е.А., Стокрос О.А. Определение группового химического состава нефти методом ИК- спектроскопии в средней области // Л.В. Иванова/ Бутлеровские сообщения. 2015. Т.44. С. 54-60.
2. Ширяева Р.Н., Асадуллина А.С. Исследование структуры асфальтенов спектральными методами // Р.Н. Ширяева / Международный научно-исследовательский журнал. 2014. №3 (22). С.31-34.



**СЕКЦИЯ 8**

# **МЕДИЦИНСКАЯ ХИМИЯ: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ**

При финансовой поддержке РФФИ,  
грант № 16-03-20448

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ  
В ПЯТИ ТОМАХ**

26–30 сентября  
ЕКАТЕРИНБУРГ • 2016





# **КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ**

## DNA MINOR GROOVE BINDERS AND TUBULINE INHIBITORS AS ANTITUMOR AGENTS

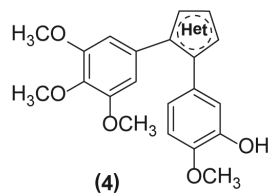
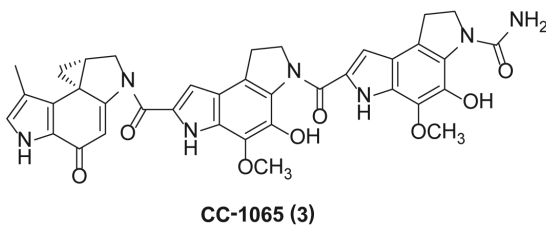
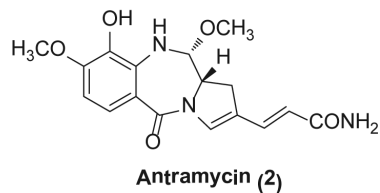
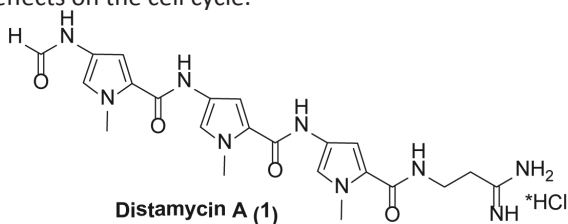
**Baraldi P.G., Aghazadeh Tabrizi M., Baraldi S., Romagnoli R.**

*Dipartimento di Scienze Farmaceutiche, Università degli Studi di Ferrara,  
Via Fossato di Mortara 17, 44121 Ferrara, Italy, e-mail: baraldi@unife.it*

Minor groove binders are one of the most widely studied class of agents characterized by a high level of sequence specificity and they are still an interesting class of DNA ligands which demonstrate to possess several biological activities.

It is important to underline that in order to be effective as an anticancer agent, a minor groove binder should covalently and irreversibly bind the DNA with a long permanence of DNA lesion. This presentation will focus on cytotoxics structurally derives from main minor groove binders such as distamycin A (**1**), anthramycin (**2**) and CC-1065 (**3**). In particular will be underline the synthesis and biological activity of molecular hybrids deriving among the combination of the distamycin A and naturally occurring alkylating agents.<sup>1</sup>

A series of heterocycles<sup>2-4</sup> (**4**) on the double bond of combretastatine were synthesized and evaluated for antiproliferative activity, inhibition of tubulin polymerization and their effects on the cell cycle.



### References

1. Boger D.L., Baraldi P.G. *et al.* *JACS* 2007, 129(45), 14092-14099
2. Romagnoli R., Baraldi P.G. *et al.* *J. Med. Chem.* 2006, 49(21), 6425-6428
3. Romagnoli R., Baraldi P.G. *et al.* *Scientific Reports* 2016, 6, 26602
4. Romagnoli R., Baraldi P.G. *et al.* *J. Med. Chem.* 2012, 55, 475-488.



## THE SEARCH FOR NEW METHODS AND STRATEGIES FOR THE SYNTHESIS OF NATURAL AND UNNATURAL COMPOUNDS. THE CASE OF THE HECK-MATSUDA REACTIONS

**Correia C.R.D.**

*Chemistry Institute, State University of Campinas – UNICAMP, Campinas, Sao Paulo,  
13083-970, Brazil, e-mail: roque@iqm.unicamp.br*

The enantioselective Heck arylation of olefins has been the subject of intense studies in the last decades because of its outstanding potential to generate new drugs, functional materials, fragrances, and other important compounds.

In this context, the palladium catalyzed coupling of arenediazonium salts to olefins (Heck-Matsuda reaction)<sup>1</sup> represents a robust method to access complex intermediates for the synthesis of functional and bioactive molecules. The Heck-Matsuda arylations are often milder, much faster and easier to carry out than the conventional Heck protocols. However, in spite of its many advantages and long-term existence, its enantioselective version went unreported until 2012.<sup>2</sup> Its development constituted a considerable synthetic challenge mainly because of the intrinsic incompatibility between phosphine ligands and the electrophilic arenediazonium salts.

This lecture will present recent results from my laboratory to perform effective and practical asymmetric Heck-Matsuda reactions employing chiral, *N,N*-ligands in desymmetrization reactions<sup>3</sup> generation of challenging chiral tetrasubstituted tertiary centers, and quaternary stereogenic centers, together with applications in the enantioselective total synthesis of drugs.<sup>4,5</sup>

### ***References***

1. Reviews: (a) Taylor, J.G., Moro, A.V., Correia, C.R.D. *Eur. J. Org. Chem.*, 2011, V. 2011, **8**, 1403, (b) Felpin, F.-X.; Nassar-Hardy, L., Le Callonnec, F., Fouquet, E. *Tetrahedron*, 2011, V. 67, **16**, 2815.
2. (a) Correia, C.R.D., Oliveira, C.C.; Salles Jr. A.G.; Santos, A.F. *Tetrahedron Lett.*, 2012, **53**, 3325, (b) Oliveira, C.C.; Angnes, R.A.; Correia, C.R.D. *J. Org. Chem.*, **2013**, **78**, 4373 (c), Werner, E.W., Mei, T.-S., Burckle, A.J., Sigman, M.S. *Science*, 2012, **338**, 1455.
3. (a) Angnes, R.A., Oliveira, J.M., Oliveira, C.C., Martins, N.C., Correia, C.R.D. *Chemistry – A European Journal*, 2014, **20**, 13117, (b) Carmona, R.C., Correia, C.R.D. *Adv. Synth. Cat.*, 2015, **357**, 2639.
4. Oliveira, C.C., Pfaltz, A., Correia, C.R.D. *Angew. Chem Int. Ed.*, 2015, **54**, 14036.
5. Oliveira Silva, Juliana; Angnes, Ricardo; Menezes da Silva, Vitor H.; Servilha, Bruno; Adeel, Muhammad; Braga, Ataulpa; Aponick, Aaron; Correia, Carlos Roque *J. Org. Chem.*, 2016; doi: 10.1021/acs.joc.5b02846.

## НАПРАВЛЕННОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ ПОЛИФАРМАКОФОРНЫХ НЕЙРОПРОТЕКТОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

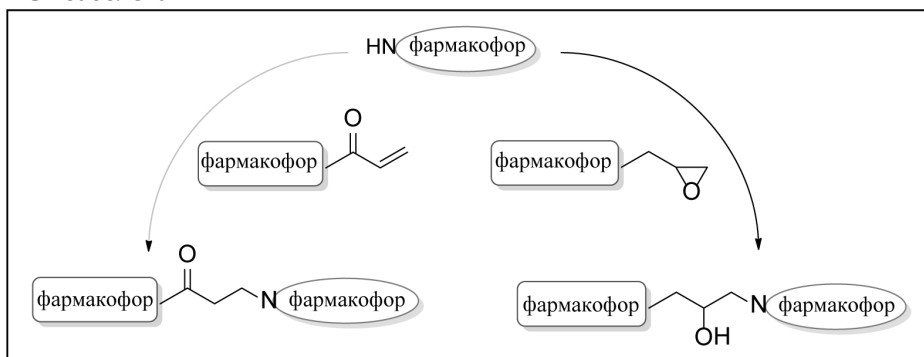
**Бачурин С.О., Соколов С.О., Аксиненко А.Ю.**

*Институт физиологически активных веществ РАН, 142432, Черноголовка,  
Северный проезд, 1, e-mail: bachurin@ipac.ac.ru*

Анализ современных подходов к поиску и созданию новых эффективных средств для лечения нейродегенеративных заболеваний позволяет выявить следующие основные тенденции:

1. Направленное конструирование препаратов, действующих на основные стадии патогенеза заболевания – т.н. «болезнь-модифицирующие лекарства».
2. Создание «мультицелевых препаратов», действующих одновременно на несколько молекулярных мишеней, участвующих в патогенезе заболевания.

Нами разработан синтетический алгоритм конъюгирования нескольких фармакофорных лигандов, действующих на ключевые стадии патогенеза ряда нейродегенеративных заболеваний:



Получены разнообразные конъюгаты карбазолов и гамма-карболинов с феноти-азинами и аминоадамантанами. Выявлен ряд оригинальных структур, проявляющих нейропротекторные и когнитивно-стимулирующие свойства, которые можно рассма-тривать как основу новых лекарств для лечений различных нейродегенеративных бо-лезней.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 14-23-00160.

## МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН БИВАЛЕНТНЫХ ЛЕКАРСТВ

**Зефилов Н.С.,<sup>а,б</sup> Палюлин В.А.,<sup>а,б</sup> Зефилова О.Н.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: zefirov@med.chem.msu.ru

<sup>б</sup>Институт физиологически активных веществ РАН,  
142432, Черноголовка, Северный проезд, 1

Концепция лекарств «двойного действия» («dual action» drugs) одна из основных в молекулярном моделировании и последующих синтезе и биотестировании. Эта гипотеза была успешно использована нами в дизайне нейропротекторов и усилителей когнитивных функций. Прежде всего нами были построены молекулярные модели всех доменов для открытой и закрытой форм метаботропных (mGluR1-8) и ионотропных глутаматных рецепторов (NMDA и AMPA). Поиск активных структур привел к идее о специфичной блокаде кальциевых токов через NMDA рецепторы и одновременном их слабом потенцировании через AMPA рецепторы. Примеры hit-соединений показали на модельных испытаниях на животных («Morris water maze test», деменция AD-типа, стимулируемая холинотоксином AF64A) существенное улучшение памяти при отсутствии психомиметических побочных эффектов. На основе 3D структуры связывающих сайтов AMPA рецептора, была сконструирована серия новых бивалентных структур. Экстраординарная высокая активность полученной серии бивалентных соединений была продемонстрирована экспериментально: соединения активны в пиколярных концентрациях. Лидеры прошли предклинические испытания и готовятся на клинические испытания.

Во-вторых, на основе адамантанового скелета мы синтезировали гибридные (бивалентные) молекулы, содержащие колхицин связанный линкером с миметиками таксотеера. Полученные структуры обладают высокой цитотоксичностью (*in vitro* тест, клетки A549 человеческой карциномы) и двойным механизмом действия. Оптимизация привела к высокоактивным структурам, таким как N-(7-адамантил-2-окси-7-оксогептаноил)-N-деацетилколхицин, имеющие высокую активность [ $EC_{50}$  (A549)  $\approx$  6 нМ] и названные нами *тубулокластинами* из за их способности не только вызывать деполимеризацию микротрубочек но и промотировать образование стабильных тубулиновых кластеров, отличающихся от наблюдаемых под действием таксола и винбластина.

Работы выполнены за счет финансирования грантами РФФИ.

**АНТИДИАБЕТОГЕННЫЕ СВОЙСТВА ЦИКЛИЧЕСКИХ ГУАНИДИНОВ  
(НАПРАВЛЕННЫЙ ПОИСК, ФАРМАКОЛОГИЯ, КЛИНИКА)**

**Спасов А.А.,<sup>а</sup> Анисимова В.А.,<sup>б</sup> Васильев П.М.,<sup>а</sup> Ленская К.В.,<sup>а</sup> Петров В.И.,<sup>а</sup>  
Кузьменко Т.А.,<sup>б</sup> Диваева Л.Н.,<sup>б</sup> Морковник А.С.<sup>б</sup>**

*<sup>а</sup>Волгоградский государственный медицинский университет,  
400131, Волгоград, пл. Павших борцов, 1, e-mail: aspasov@mail.ru*

*<sup>б</sup>Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного  
федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, проспект Стачки, 194/2*

Производные гуанидина используются в создании противодиабетических средств. Так, препарат метформин (бигуанид) в настоящее время является препаратом выбора в лечении данной патологии, что определяется его мультитаргентными и плейотропными эффектами<sup>1</sup>. Не меньший интерес представляют циклические гуанидины<sup>2,3</sup>. Проведен синтез и изучение гипогликемических свойств новых гуанидинов на основе 2-аминобензимидазола и структурно родственных трициклических систем - имидазо[1, 2- $\alpha$ ], пиримидо[1, 2- $\alpha$ ], пирроло[1, 2- $\alpha$ ], триазоло[1, 5- $\alpha$ ]бензимидазола. С использованием методов молекулярного моделирования и QSAR-анализа были определены наиболее перспективные скаффолды. В экспериментальных исследованиях, по показателям антидиабетического действия и токсичности наиболее оптимальным соединением оказалось N<sup>9</sup>-2,3-диэтиламиноэтил-2,3-дигидроимидазо[1, 2- $\alpha$ ]бензимидазол (диабенол).

Установлено, что диабетол оказывает длительное сахароснижающее действие у животных с преддиабетом и диабетом, стимулирует первую фазу секреции инсулина и снижает скорость гликогенолиза печени. У соединения выявлена антиоксидантная, антиагрегантная активности, ингибирование ДРР-4, геропротекторная и противоопухолевая активности.

В ходе клинических исследований препарата диабетол подтверждены его антидиабетогенные эффекты – снижение гипергликемии, стимуляция секреции инсулина, снижение тромбогенного потенциала крови.

**Литература**

1. Аметов А.С. Сахарный диабет 2 типа.- М.: ГЕОТАР-Медиа, 2015. - 352с.
2. Larsen S.D. et. al. *J. Med. Chem.*, 2001, **44**(8), 1217.
3. DeSimone R.W. et. al. *Comb. Chem. High Throughput Screen*, 2004, **7**(5), 473.

Работа выполнена за счет гранта РНФ, проект 14-25-00139.

# **ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ**

## COPPER-CATALYZED ARYLATION OF NUCLEOPHILES

**Ma D., Fan M., Zhou W., Xia S.**

*Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Science, Shanghai,  
200032, China, e-mail: [madw@sioc.ac.cn](mailto:madw@sioc.ac.cn)*

During the past two decades we have witnessed great progress in ligand-promoted copper-catalyzed arylation of nucleophiles. However, there remain some limitations in this field. The most challenging problem is that less expensive aryl chlorides are inert for almost all Cu/ligand-catalyzed coupling reactions. Recently, we found that some N,N'-diaryl or N-aryl-N'-alkyl substituted oxalamides could promote Cu-catalyzed coupling of (hetero)aryl chlorides with amines and phenols, and thereby giving an inexpensive approach for assembling anilines and biaryl ethers. In this lecture, we wish to describe our recent results.<sup>1-3</sup>

### **References**

1. Zhou W., Fan M., Yin J., Jiang Y., Ma D. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 11942.
2. Fan M., Zhou W., Jiang Y., Ma D. *Org. Lett.*, 2015, **17**, 5934.
3. Fan M., Zhou W., Jiang Y., Ma D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 6211.

**ADVANCED SCIENCE IN INDUSTRIAL DRUG DISCOVERY:  
ENTHUSIASM AND SOBERING REALITY, AS EXEMPLIFIED  
BY STEROID RECEPTOR COREGULATORS**

**Patchev V.K.**

*Center for Clinical Studies, University Hospital Jena, Salvador-Allende-Platz 27, Jena, 07743,  
Germany, e-mail: vpatchev@gmx.de*

Accumulating knowledge on nuclear receptor coregulators has urged research on their use as therapeutic targets. Evidence for distinct distribution of these proteins precipitated in the idea of their possible role as selective amplifiers or attenuators of steroid hormone action. Here we report on our experience in targeting the steroid receptor coregulators SRC-1, ARAP-86 and brain-focused aromatase induction in the discovery of organ-selective compounds for hormone therapy. The report also illustrates how prioritization of commercial objectives affects scientific research and drug discovery goals in the pharmaceutical industry.

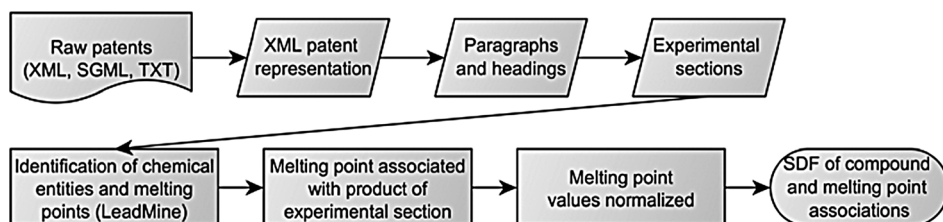
***References***

1. Patchev V.K., Bachurin S.O., Albers M., Fritzemeier K.H., Papadopoulos V. *Drug Discov Today*, 2008, **13**, 734.
2. Wolf S.S., Patchev V.K., Obendorf M. *Arch Biochem Biophys.*, 2007, **460**, 56.
3. Patchev A.V., Fischer D., Wolf S.S., Herkenham M., Götz F., Gehin M., Chambon P., Patchev V.K., Almeida O.F.X. *FASEB J.*, 2007, **21**, 231.
4. Patchev V.K., Schroeder J., Goetz F., Rohde W., Patchev A.V. *Exp. Gerontol.*, 2004, **39**, 1651.
5. Mitev Y.A., Wolf S.S., Almeida O.F.X., Patchev V.K. *FASEB J.*, 2003, **17**, 518.
6. Lonard D.M., O'Malley B.W. *Nat. Rev. Endocrinol.*, 2012, **8**, 598.

## MINING BIG DATA FOR CHEMISTRY

Tetko I.V.,<sup>a,c</sup> Daniel Lowe,<sup>d</sup> Antony J. Williams<sup>e</sup><sup>a</sup>Helmholtz Zentrum München - Research Center for Environmental Health (GmbH),  
Neuherberg, Germany<sup>b</sup>BigChem GmbH, Neuherberg, Germany<sup>c</sup>Kazan Federal (Volga Region) University, Butlerov Institute of Organic Chemistry,  
Kremlevskaya, 18, Kazan, 420008, Russia<sup>d</sup>NextMove Software Limited, UK<sup>e</sup>ChemConnector Inc., USA, e-mail: itetko@vcclab.org

The Melting Point (MP) of compounds is required to estimate the solubility of chemical compounds, which is one of the most important ADME (Absorption Distribution Metabolism and Excretion) properties of molecules for drug development. The prediction of MP from chemical structure remains a highly challenging task for quantitative structure-activity relationship (QSAR) studies. Success in this area of research critically depends on the availability of high quality melting point data. Currently, available datasets for MP predictions have been limited to few tens thousands compounds while significant amounts of MP data are freely available within the patent literature.



We have developed a pipeline for the automated extraction and annotation of chemical data from published patents.<sup>1</sup> Almost 300,000 data points were collected and used to develop models to predict melting and pyrolysis (decomposition) temperatures using the OCHEM modelling platform (<http://ochem.eu>). A number of technical challenges were simultaneously solved to analyse these data. These included the handling of sparse data matrices with >0.2 trillion (200,000,000,000) entries and parallel calculations using 32\*6 cores per task using thirteen descriptor sets totalling more than 700,000 descriptors. The accuracy of the final model for drug-like molecules, 32°C, could be sufficient to estimate their solubility.

In summary, we have shown that automated tools for the analysis of chemical information allow extraction and collection of high quality data. Their analysis using the OCHEM software allows creation of highly predictive models to be used in chemistry and in drug discovery.

**References**

1. Tetko I.V., Lowe D., Williams A. J. *Cheminform.*, 2016, **8**, 2.



## **ДИЗАЙН ОРИГИНАЛЬНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И РЕАГЕНТОВ АСИММЕТРИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НА ОСНОВЕ АМИНОКИСЛОТ**

**Краснов В.П., Левит Г.Л.**

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, 620990,  
Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: ca@ios.uran.ru*

Природные аминокислоты разнообразны по строению, коммерчески доступны, обладают высокой оптической чистотой и представляют собой уникальное сырье для органического синтеза.

Путем химических трансформаций аминокислот нами получены соединения, обладающие разнообразной биологической активностью, реагенты для асимметрического синтеза, оригинальные лекарственные средства.

Разработаны методы синтеза нитрозоуреидо производных диаминакарбоновых кислот и исследованы их свойства. Выявлена группа соединений, обладающих значительной противоопухолевой активностью. Результатом исследований явилось создание оригинального противоопухолевого препарата Лизомустин, клинически используемого для лечения рака легкого и меланомы кожи. Организовано производство препарата. Успешно завершено доклиническое изучение препарата Ормустин, предназначенного для лечения первичных и метастатических опухолей головного мозга.

Изучены процессы кинетического разделения рацемических аминов под действием диастереоселективных ацилирующих реагентов - производных хиральных кислот таких, как хлорангидриды N-защищенных аминокислот, 2-арилпропионовых и 2-оксикислот. Производные N-ациламинокислот были использованы для получения энантиомеров гетероциклических аминов высокой оптической чистоты ( $ee >99\%$ ), полупродуктов в синтезе современных антибиотиков.

В последнее время синтезирована большая группа конъюгатов производных пурина с аминокислотами, дипептидами и хиральными гетероциклическими аминами, обладающих значительной туберкулостатической и противовирусной активностью.

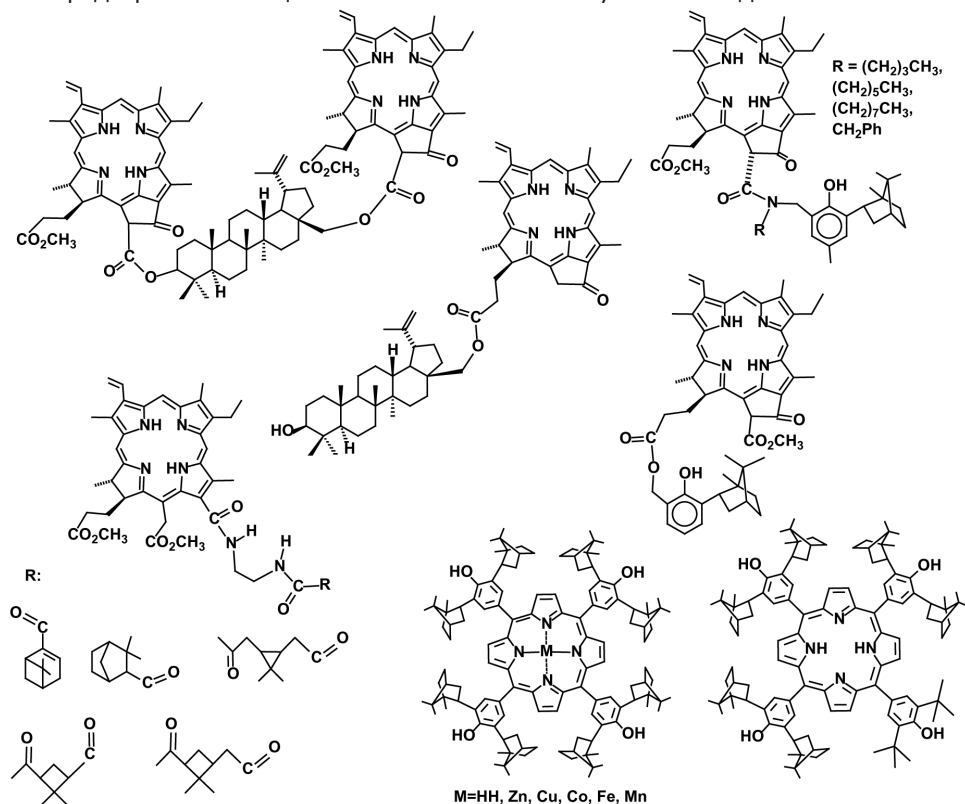
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 14-13-01077.

## ГИБРИДНЫЕ БИОМОЛЕКУЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ И ПОЛУСИНТЕТИЧЕСКИХ ПОРФИРИНОВ И ТЕРПЕНОИДОВ

**Кучин А.В., Белых Д.В., Чукичева И.Ю., Мальшакова М.В.,  
Рочева Т.К., Худяева И.С., Буравлёв Е.В., Фролова Л.Л.**

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, Первомайская, 48, e-mail:  
[chukicheva-iy@chemi.komisc.ru](mailto:chukicheva-iy@chemi.komisc.ru)

Природные и полусинтетические порфирины и терпеноиды представляют собой перспективную платформу для синтеза новых биологически активных веществ. В докладе будут представлены результаты по синтезу гибридных биомолекул на основе природных и полусинтетических порфиринов и терпеноидов (схема), а так же результаты предварительной оценки полезных свойств полученных соединений.



## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ МЕДИЦИНСКАЯ ХИМИЯ. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Милаева Е.Р.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: milaeva@med.chem.msu.ru

Устойчивое существование и интенсивное развитие направления «Неорганическая медицинская химия» обусловлено активным выходом на мировой фармацевтический рынок низкомолекулярных лекарственных препаратов и диагностических средств нового поколения, в молекулах которых присутствуют атомы металла. Представлен краткий обзор общих подходов к конструированию мишень-ориентированных соединений металлов (Sn, Au, Ru, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn): создание структурных аналогов известных металлодержащих лекарственных средств, введение органических фармакофорных групп в лигандное окружение атома металла, использование молекул лекарственных препаратов как фрагментов лигандов комплексов металлов.

В данном кратком обзоре приведены методы получения, физико-химические свойства и физиологическая активность новых мишень-ориентированных соединений металлов (Sn, Au, Ru, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn). Биологическая активность исследована *in vitro*, *ex vivo*, *in vivo* в окислительных процессах пероксидного окисления липидов митохондрий, нейронов, гомогенатов печени и мозга крыс и структурных фрагментов липидов, а также в ферментативных реакциях (*ксантиноксидаза*, *липоксигеназа*, *глутатионредуктаза*, *тиоредоксинредуктаза*).

### Литература

1. Milaeva E.R., Shpakovsky D.B., Gracheva Y.A., Antonenko T.A., Osolodkin D.I., Palyulin V.A., et al. *J. Organomet. Chem.*, 2015, **782**, 96.
2. Nazarov A.A., Meier S.M., Zava O., Nosova Y.N., Milaeva E.R., Hartinger C.G., Dyson P.J. *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 3614.
3. Shpakovsky D.B., Banti C.N., Mukhatova E.M., Gracheva Yu.A., Osipova V.P., Berberova N.T., Albov D.V., Antonenko T.A., Aslanov L.A., Milaeva E.R. *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 6880.
4. Milaeva E.R., Shpakovsky D.B., Gracheva Y.A., Orlova S.I., et al. *Dalton Trans.*, 2013, V. 42, **19**, 6817.
5. Ozturk I., Metsios A., Orlova S., Kourkouvelis N., Hadjikakou S., Manos M., Tasiopoulos A., Karkabounas S., Milaeva E., Hadjiliadis N. *Med. Chem. Res.*, 2012, V. 21, **11**, 3523.
6. Shpakovsky D., Banti C., Beaulieu-Houle G., Kourkouvelis N., Manoli M., Manos M., Tasiopoulos A., Hadjikakou S., Milaeva E., et al. *Dalton Trans.*, 2012, V. 41, **48**, 14568.
7. Milaeva E. *Curr. Topics Med. Chem.*, 2011, V. 11, **21**, 2703.
8. Ozturk I., Filimonova S., Hadjikakou S., Kourkouvelis N., Dokorou V., Manos M., Tasiopoulos A., Barsan M., Butler I., Milaeva E., Balzarini J., Hadjiliadis N. *Inorg. Chem.*, 2010, V. 49, **2**, 488.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 14-13-00483, РФФИ 13-03-12460-офи\_м2, 14-03-01101, 15-03-03057), Программы РАН «Медицинская химия».

## ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СОЗДАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕВОДНЫХ ВАКЦИН 3-ГО ПОКОЛЕНИЯ

Нифантьев Н.Э., Цветков Ю.Е., Хатунцева Е.А., Крылов В.Б.,  
Яшунский Д.В., Генинг М.Л.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 47, e-mail: nen@ioc.ac.ru*

Антигенные полисахариды, представленные на поверхности клеточной стенки бактериальных и мико-патогенов, играют важную роль на различных этапах их биологического распознавания, в том числе в процессе адгезии патогена к клеткам организма-хозяина при инфицировании. В связи с этим, синтетические олигосахаридные лиганды, структурно родственные полисахаридам клеточной стенки возбудителей инфекций, являются удобной основой для создания соответствующих специфичных вакцин и диагностикумов для обнаружения патогенов и контроля эффективности вакцинации.

В данном сообщении рассмотрены основные принципы создания углеводных вакцин нового поколения (синтетических конъюгированных вакцин 3-его поколения), а также особенности технологий их производства по стандартам GMP. Это будет проиллюстрировано примерами синтезированной противостафилококковой вакцины, которая проходит международные испытания, а также ряда импортозамещающих и новых вакцин, работа над которыми проводится участниками Российского консорциума «Конъюгированные углеводные вакцины».

Исследования проведены при поддержке РФ, грант 14-50-00126 и Минобрнауки РФ (соглашение 14.579.21.0022 о предоставлении субсидии из федерального бюджета для прикладных научных исследований по теме «Разработка конъюгированных вакцин на основе синтетических углеводных лигандов против возбудителей госпитальных инфекций»; уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57914X0022).

## БИОЛГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ АЗОЛОПИРИМИДИНЫ И АЗОЛО-1,2,4-ТРИАЗИНЫ

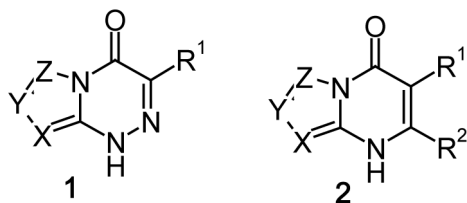
Русинов В.Л.,<sup>а</sup> Чарушин В.Н.,<sup>б</sup> Чупахин О.Н.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19

<sup>б</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22

Найден новый оригинальный класс биологически активных пиразоло-, имидазо-ло-, 1,2,4-триазоло[5,1-с]-1,2,4-триазин-7(4H)-онов **1** и соответствующие азоло[1,5-а]-пиримидин-7(4H)-онов **2**, структурных аналогов пуриновых оснований ДНК и РНК. Основные методы построения таких би-циклических структур включают аннелирование азинового цикла к азольному, что позволяет использовать широкий ряд аминоказолов и доступных синтонов – производных уксусной кислоты и ацетонитрила.

Установлено, что соединения этого ряда обладают широким спектром биологической активности.



$R^1 = \text{F, Cl, Br, I, NO}_2, \text{CN, COOEt, Ar, Het;}$   
 $R^2 = \text{H, Alk, Ar; X, Y, Z = N, CH, CR}^3$

*Противовирусное действие.*  
Соединения **1, 2** эффективно защищают от инфекции, вызываемой вирусами гриппа, ОРВИ, клещевого энцефалита, различных геморрагических лихорадок. Первый препарат, созданный на базе этого класса соединений – Триазавирин (натриевая соль 2-метилтио-6-нитро-1,2,4-триазоло[5,1-с]-1,2,4-триазин-7-она,

дигидрат), включен в реестр лекарственных средств РФ, организован его промышленный выпуск и с 2014 г. препарат продается через аптечную сеть. Доклиническое изучение аргенинииевой соли 5-метил-6-нитро-1,2,4-триазоло[1,5-а]-пиримидин-7-она показало высокую эффективность препарата в отношении ОРВИ и ряда других вирусных инфекций, начата первая фаза клинических испытаний.

*Антигликирующая активность.* Изучаемые соединения ингибируют на 60-97% неферментативное взаимодействие белков с глюкозой (реакция Майяра), фермент дипептидилпептидазу-4 (до 80%) и представляют интерес для создания препаратов для терапии сахарного диабета.

*Действие на аденозиновые рецепторы.* 6-Нитроазоло[1,5-а]-пиримидин-7(4H)-оны **2** являются агонистами  $A_{2a}$  аденозиновых рецепторов ( $K_i$  4,40-7,56) и активируют тем самым защитные свойства организма от сепсиса и ряда других заболеваний.

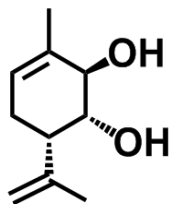
## ДИЗАЙН СОВРЕМЕННЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ - ГЛОБАЛЬНЫЕ ТРЕНДЫ И НАШИ ВОЗМОЖНОСТИ

Салахутдинов Н.Ф.

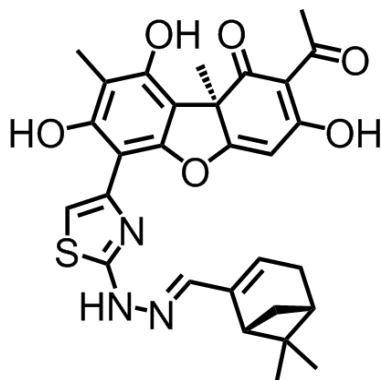
*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского  
отделения Российской академии наук, 630090, Новосибирск, проспект академика  
Лаврентьева, 9, e-mail: anvar@nioch.nsc.ru*

Важнейшим направлением медицинской химии, позволяющим получать новые, эффективные препараты, является использование синтетических трансформаций природных соединений. Наиболее эффективным является вовлечение в синтез соединений, обладающих нативной биологической активностью и имеющих доступную сырьевую базу.

Так, одним из ярких воплощений этого подхода является создание перспективного антипаркинсонического препарата Диол, доклинические испытания которого недавно успешно закончены.



Диол



Ингибитор Tdp1

Другим примером может служить обнаружение самых эффективных ингибиторов Тирозил-ДНК-фосфодиэстеразы 1 (Tdp1), являющимся важным ферментом системы репарации ДНК, ответственным за лекарственную устойчивость многих злокачественных заболеваний. Ингибирование Tdp1, проведенное с помощью производного природной усниновой кислоты, может позволить решить эту проблему.

# **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

## ENZYMATICALLY ACTIVATED NITROXIDES FOR EPR SPECTROSCOPY AND OVERHAUSER-ENHANCED MAGNETIC RESONANCE IMAGING (OMRI)

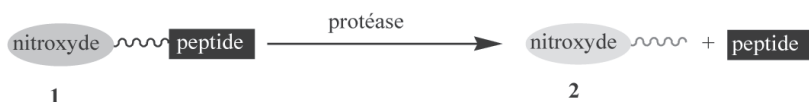
Audran G.,<sup>a</sup> Bosco L.,<sup>a</sup> Brémond P.,<sup>a</sup> Franconi J.-M.,<sup>b</sup> Koonjoo N.,<sup>b</sup>  
Marque S.R.A.,<sup>a,c</sup> Massot P.,<sup>b</sup> Mellet P.,<sup>b</sup> Parzy E.,<sup>b</sup> Thiaudière E.<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Aix-Marseille Université, CNRS-UMR 7273, ICR, France

<sup>b</sup>CRMSB, CNRS-UMR-5536, Université Victor Segalen Bordeaux 2, France

<sup>c</sup>Vorozhtsov Institute of Organic Chemistry, SB RAS, prospekt ac. Lavrentieva, 9,  
Novosibirsk, 630090, Russia

This talk deals with the development of a nitroxides sensitive to **non-radical enzymatic activity**, and their application as probes for OMRI. That is, a peptide@nitroxide must upon enzymatic hydrolysis release a new nitroxides exhibiting very different EPR pattern.



Hence, a  $\beta$ -phosphorylated nitroxide substrate prototype exhibiting keto-enol equilibrium upon enzymatic activity has been prepared. Upon enzymatic hydrolysis, a large variation of  $a_p$  ( $\Delta a_p = 4$  G) was observed. The enzymatic activities of several enzymes were conveniently monitored using a 0.2 T MRI machine. *In vivo* OMRI experiments were successfully performed **affording a 600% enhanced MRI signal compared to the 50% observed with  $Gd^{3+}$ -derivatives** are used as contrast agents in conventional MRI.<sup>1,2</sup> These results nicely highlight the enhanced imaging potential of these nitroxides upon specific enzymatic activity.

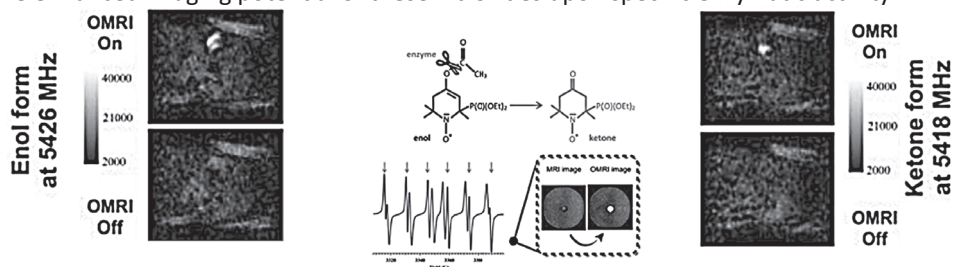


**Figure.** In the middle: structure of enol (black)- and keto (red)-nitroxides and their EPR patterns (read arrows for the keto-nitroxide). In dotted square, DNP-NMR highlighting the selective irradiation. On the wings: OMRI *in vivo* (stomach of mouse) on the hydrolysis of enol-nitroxide (left) into keto-nitroxide (right).

### References

1. Audran G., Bosco L., Brémond P., Franconi J.-M., Koonjoo N., Marque S.R.A., Massot P., Mellet P., Parzy E., Thiaudière E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, V. 54, **45**, 13379.
2. Grants: ANR-09-BLA-0017-01 and ANR-11-JS07-002-01.



## MOLECULAR DOCKING STUDY OF HIV INHIBITORS

**Bijj L., Hdoufane I., Cherqaoui D.**

*Chemistry Department, Faculty of Science Semlalia, Cadi Ayyad University, BP 2390,  
Marrakech 40000, Morocco, e-mail: imane.bjj@gmail.com*

The marketing of a new medicinal product is the result of a long and expensive process. That is why pharmaceutical research is moving towards new research methods such as virtual screening, combinatorial chemistry, and recently molecular docking techniques. The aim of the current work is to contribute to the development of new inhibitors of HIV attachment, through the use of in silico approaches in the modeling of enzyme-inhibitor interactions by molecular docking. Initially, the approach we used was to compare the reproduction mode for fixing a co-crystallized ligand with its biological target (protein). Secondly, we have optimized the molecules of a database consisting of sixteen HIV attachment inhibitors<sup>1</sup>. Finally, we have sought to better understand the mechanisms of interaction involved between protein and inhibitor which has high affinity.

### **References**

1. Bender, J.A., Yang, Z., Eggers, B., Gong, Y.F., Lin, P. F., Parker, D.D., Kadow, J.F. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 2013, V. 23, **1**, 21.

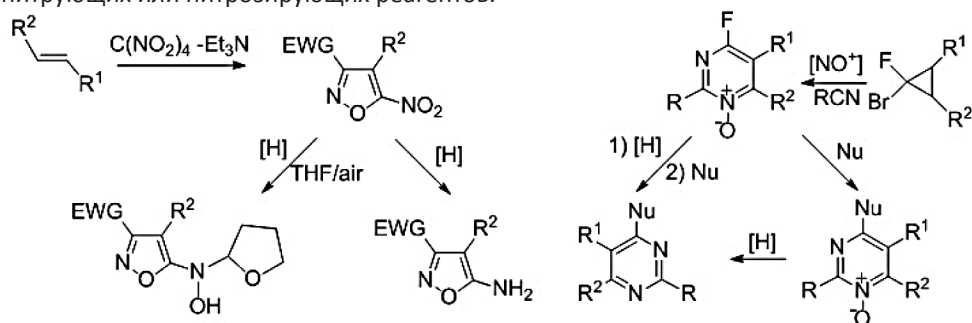
## СИНТЕЗ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА ИЗОКСАЗОЛА И ПИРИМИДИНА

**Аверина Е.Б.,<sup>а,б</sup> Седенкова К.Н.,<sup>а,б</sup> Василенко Д.А.,<sup>а</sup> Назарова А.А.,<sup>а</sup> Терехин А.В.,<sup>а</sup>  
Кузнецова Т.С.,<sup>а</sup> Зефилов Н.С.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991,  
Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: elaver@med.chem.msu.ru

<sup>б</sup>Институт физиологически активных веществ РАН,  
142432, Черноголовка, Северный проезд, 1

Недавно в нашей научной группе были разработаны новые синтетические подходы к пяти- и шестичленным N- и N,O-гетероциклам, основанные на реакциях гетероциклизации электрофильных алкенов или гем-бромфторциклопропанов под действием нитрующих или нитрозирующих реагентов.<sup>1-3</sup>



Предложенная универсальная методология позволяет из доступных реагентов получать функционализированные гетероциклы ряда изоксазола и пиримидина, содержащие широкий спектр заместителей и фармакофорных фрагментов. С использованием разработанных нами методик была синтезирована большая серия гетероциклов, для которых были выявлены различные типы биоактивности.

### Литература

1. Volkova Y.A., Averina E.B., Grishin Yu.K., Bruheim P., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S. *J. Org. Chem.*, 2010, **75**, 3047.
2. Averina E.B., Volkova Y.A., Samoilichenko Y.V., Grishin Y.K., Rybakov V.B., Kutateladze A.G., Elyashberg M.E., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S. *Tetrahedron Lett.*, 2012, **53**, 1472.
3. Sedenkova K.N., Averina E.B., Grishin Y.K., Kutateladze A.G., Rybakov V.B., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S. *J. Org. Chem.*, 2012, **77**, 9893.

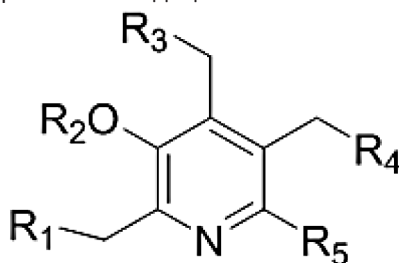
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-03-00469-а) и президиума РАН (программа 8П).

## НОВЫЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ ПРЕПАРАТЫ НА ОСНОВЕ ПИРИДОКСИНА

**Балакин К.В., Штырлин Н.В., Стрельник А.Д., Сапожников С.В., Пугачев М.В.,  
Иксанова А.Г., Никитина Е.В., Каюмов А.Р., Штырлин Ю.Г.**

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, химический Институт  
им. А.М. Бутлерова, 420008, Казань, Кремлевская, 18, e-mail: kvbalakin@kpfu.ru*

Поиск эффективных антибактериальных лекарственных соединений является одной из ключевых задач современной медицинской химии.



В качестве основы для создания новых антибактериальных соединений нами был использован пиридоксин (витамин B<sub>6</sub>). С использованием селективной защиты гидроксильных групп из пиридоксина в 3-9 стадий было получено более 150 соединений, различающихся положением и природой заместителей.<sup>1,2</sup> Исследование антибактериальной активности синтезированных соединений *in vitro* показало, что некоторые из них обладают высокой антибактериальной активностью (МИК = 1-4 мкг/мл) по отношению к музейным и клиническим штаммам грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов, в том числе полирезистентных.

### Литература

1. Pugachev M.V., Shtyrilin N.V., Sysoeva L.P., Nikitina E.V., Abdullin T.I., Iksanova A.G., Ilueva A.A., Musin R.Z., Berdnikov E.A., Shtyrilin Y.G. *Bioorg. Med. Chem.*, 2013, **21**, 4388.
2. Shtyrilin N.V., Sapozhnikov S.V., Koshkin S.A., Iksanova A.G., Sabirov A.H., Kayumov A.R., Nureeva A.A., Zeldi M.I., Shtyrilin Y.G. *Medicinal Chemistry*, 2015, **11**, 656.

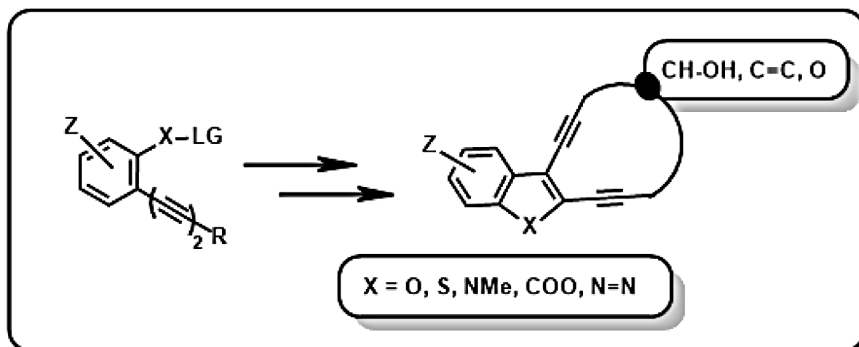
Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», проект 14.575.21.0037 от 27.06.2014, уникальный идентификатор соглашения RFME-F157514X0037.

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ  
ПРИРОДНЫХ ЕНДИИНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ

Балова И.А., Данилкина Н.А., Ляпунова А.Г.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
198504, Санкт-Петербург, Университетский проспект, 26, e-mail: i.balova@spbu.ru*

Природные 9- или 10-членные макроциклические ендииновые антибиотики являются ДНК-повреждающими соединениями с высокой противораковой активностью. Нами предложен новый подход к гетероциклическим аналогам ендиинов на основе реакции электрофильной циклизации функционализированных диацетиленов<sup>1-4</sup>. Подход позволяет получать широкий спектр соединений содержащих гетероциклическое ядро аннелированное с ендииновым макроциклом, а также гетероатомами, включенными в состав макроциклов. Синтез гетероциклических аналогов ендиинов, исследование их реакционной способности в циклизации Бергмана с помощью квантово-химических, термодинамических и биологических методов будут обсуждаться в докладе.

**Литература**

1. Danilkina N., Nieger M., Selivanov S., Bräse S., Balova I. *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, 5660.
2. Danilkina N., Kulyashova A., Khlebnikov A., Bräse S., Balova I. *J. Org. Chem.*, **2014**, 9018.
3. Danilkina N., Lyapunova A., Khlebnikov A., Starova G., Bräse S., Balova I. *J. Org. Chem.* **2015**, 5546.
4. Danilkina N., Gurskaya L., Vasilyev A., Balova I. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 739.

Работа выполнена при поддержке СПбГУ (12.38.195.2014, 12.50.1187.2014); Президента РФ (МК-3322.2014.3) и РФФИ (14-03-31761).

## ДИЗАЙН 3-АМИНО ПРОИЗВОДНЫХ (-)-ЦИТИЗИНА – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ ЦИКЛООКСИГЕНАЗЫ-2

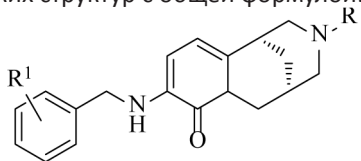
Борисевич С.С.,<sup>а</sup> Цыпышева И.П.,<sup>а</sup> Вахитова Ю.В.,<sup>б</sup> Хурсан С.Л.,<sup>а</sup> Зарудий Ф.С.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Уфимский институт химии РАН,

450054, Уфа, проспект Октября, 71, e-mail: monrel@mail.ru

<sup>б</sup>Институт генетики и биохимии УНЦ РАН, 450054, Уфа, проспект Октября, 71

Некоторые хинолизидиновые производные алкалоидов (-)-цитизина наряду с высокой ноотропной активностью проявляют и противовоспалительные свойства<sup>1</sup>. На основании *in silico* скрининга с *in vitro* и *in vivo* верификацией из ряда 3-амино производных 12-*N*-метилцитизина были выбраны соединения лидеры, которые подверглись структурной модификации. В результате QSAR-моделирования были рассмотрены более 50 различных химических структур с общей формулой:



где R = Me, All, Bn; R<sup>1</sup> = различные заместители.

На основании ADMET фильтра, часть соединений была выбракована, а часть подвергнута процедуре докинга в активный сайт циклооксигеназы-2, с оценкой природы и энергий связывания лиганда с рядом функциональных аминокислот фермента.

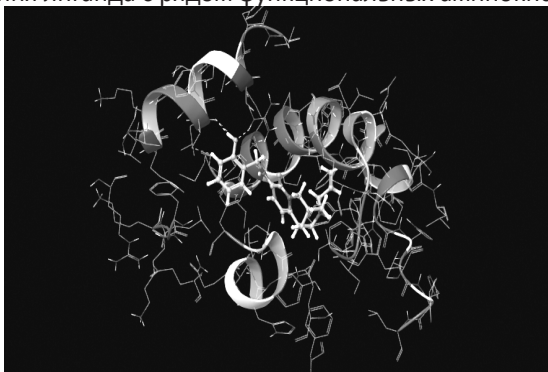


**Рисунок 1.** Расположение соединения лидера в активном сайте ЦОГ-2

Соединения-лидеры были рекомендованы для синтеза и последующей процедуры *in vitro* и *in vivo* верификации.

### Литература

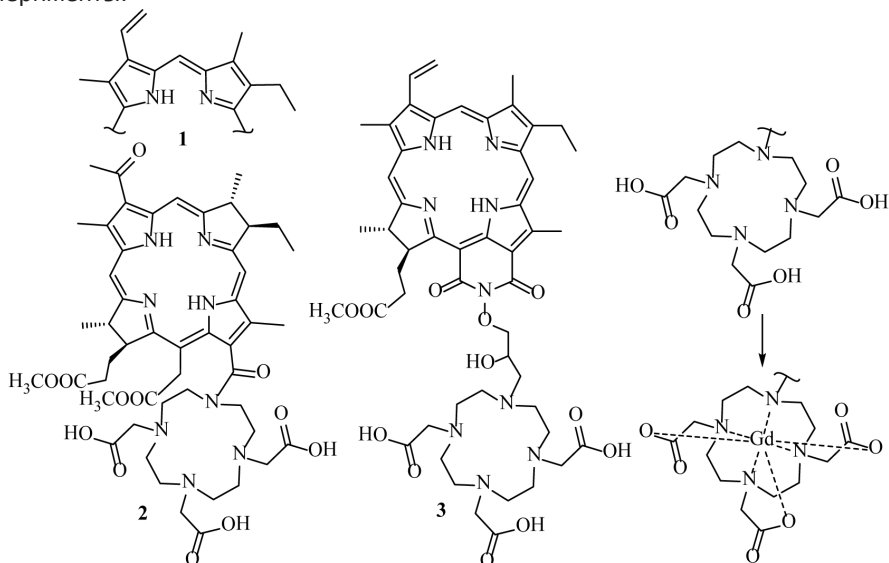
1. Barbosa-Filho, J.M., Piuvezam, M.R., Moura, M.D., Silva, M.S., Batista Lima, K.V., Leitao da-Cunha, E.V., Fachine, I.M., Takemura, O.S. *Rev. Bras. Farmacogn.*, 2006, **16**, 109.

## СИНТЕЗ КОНЬЮГАТОВ ХЛОРИНОВ И БАКТЕРИОХЛОРИНОВ С ЦИКЛЕНОМ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МРТ–АГЕНТОВ

Брусов С.С., Щепелина Е.Ю., Пономарев Ф.В., Лебедева В.С.,  
Грин М.А., Миронов А.Ф.

Московский технологический университет,  
119571, Москва, проспект Вернадского, 86, e-mail: sergiobrusov@gmail.com

В данной работе осуществлен синтез конъюгатов производных природных хлоринов и бактериохлоринов с 1,4,7,10-тетраазациклододеканом (цикленом) для последующего введения ионов гадолиния и создания высокоэффективных контрастных препаратов для магнитно-резонансной томографии (МРТ) и фотодинамической терапии (ФДТ). Конъюгаты **1-3** получены как непосредственным раскрытием циклопентанового фрагмента в молекулах феофорбида *a* и бактериофеофорбида *a* действием циклена, так и с предварительным введением спейсерной группы между макроциклами эпоксидированием *N*-гидроксициклоимида хлорина *p<sub>6</sub>* и последующим раскрытием оксиранового кольца цикленом в присутствии эфира трехфтористого бора. В результате алкилирования атомов азота циклена *трет*-бутиловым эфиром  $\alpha$ -монобромуксусной кислоты и последующего гидролиза были получены производные **1-3** для хелатирования катионов гадолиния. Структуры синтезированных соединений подтверждены ЯМР-спектрами, включая двумерные гетероядерные ЯМР-эксперименты.



## НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ И СЕЛЕКТИВНЫЕ ИНГИБИТОРЫ КАРБОКСИЛЭСТЕРАЗЫ НА ОСНОВЕ АЛКИЛ-2-АРИЛГИДРАЗИ-НИЛИДЕН- 3-ОКСО-3-ПОЛИФТОРАЛКИЛПРОПИОНАТОВ

**Бургарт Я.В.,<sup>а</sup> Махаева Г.Ф.,<sup>б</sup> Болтнева Н.П.,<sup>б</sup> Ковалёва Н.В.,<sup>б</sup> Луцкекина С.В.,<sup>б,в</sup>  
Щегольков Е.В.,<sup>а</sup> Салоутин В.И.,<sup>а</sup> Richardson R.J.,<sup>г</sup> Чупахин О.Н.<sup>а</sup>**

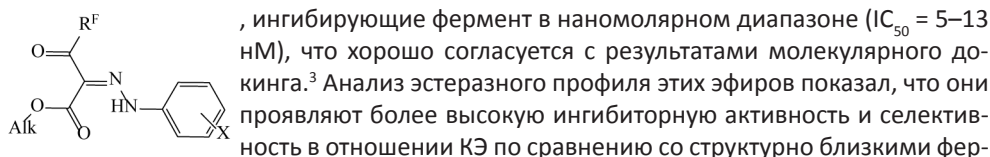
<sup>а</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22,  
e-mail: burgart@ios.uran.ru

<sup>б</sup>Институт физиологически активных веществ РАН  
124432, Черноголовка, Северный проезд, 1

<sup>в</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН  
119334, Москва, Косыгина, 4

<sup>г</sup>Toxicology Program, University of Michigan, 48109, USA, MI, Ann Arbor

Карбоксилэстеразы (КЭ) являются ключевым ферментом гидролитического метаболизма большинства применяемых на практике терапевтических средств, содержащих сложноэфирную группу.<sup>1</sup> Использование ингибиторов КЭ в качестве компонентов комбинированной лекарственной терапии, может расширить применимость и повысить терапевтическую эффективность используемых в настоящее время препаратов, а также снизить их побочные эффекты.<sup>2</sup> Нами найдены новые эффективные и селективные обратимые ингибиторы КЭ в ряду 2-арил-гидразинилиден-3-оксо-3-полифторалкилпропионатом общей формулы:



### Литература

1. Laizure S.C. et al. *Pharmacotherapy*, 2013, **33**, 210
2. Hatfield M.J., Potter P.M. *Expert. Opin. Ther. Pat.*, 2011, **21**, 1159
3. Болтнева Н.П., Махаева Г.Ф., Луцкекина С.В., Бургарт Я.В. и др. *Доклады академии наук*, 2015, **465**, 367.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00417.

## БЕЛОК-БЕЛКОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАК ТЕРАПЕВТИЧЕСКАЯ МИШЕНЬ ПРИ КОНСТРУИРОВАНИИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

**Гарабаджиу А.В., Трибулович В.Г.**

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), 190013, Санкт-Петербург,  
Московский проспект, 26, e-mail: gar-54@mail.ru*

Одним из актуальных направлений разработки способов изменения функционального состояния организма является воздействие на основные сигнальные каскады, которые управляют жизнедеятельностью клетки и организма в целом. Как правило, трансляция сигнала основана на внутри- и межмолекулярном белок-белковом взаимодействии, которое определяет образование, как устойчивых белковых комплексов, так и временных ассоциатов, играющих важную роль в патогенезе различных заболеваний. Интерес к исследованию белок-белковых взаимодействий подтверждает тот факт, что, наряду с понятиями генома и протеома, современная молекулярная биология, лежащая в основе рационального дизайна лекарственных препаратов, оперирует понятием интерактома. Последний, в свою очередь, описывает совокупность всех белок-белковых взаимодействий организма. Характерной особенностью интерфейсов внутри- и межмолекулярного белок-белкового взаимодействия является отсутствие ярко выраженного пространственного рельефа, что предъявляет особые требования к разработке фармакофорной гипотезы.

В нашей лаборатории ведется разработка модуляторов белок-белкового взаимодействия, способных, как ослаблять, так и усиливать сигнальные каскады. При этом они обладают афинностью к гидрофобным полостям белков АМФК и MDM2, первый из которых является основой энергетического гомеостаза, а второй регулирует клеточный цикл<sup>1-2</sup>. Несмотря на внешние различия, создание активных и селективных низкомолекулярных регуляторов диктует общность подходов для обеих биомишеней. Успешное решение поставленных задач позволит создать лекарственные препараты для терапии таких заболеваний, как диабет II типа и ожирение в одном случае, и способных индуцировать селективный апоптоз раковых клеток в другом.

### **Литература**

1. Novikova, D.S., Garabadzhiu, A.V., Melino, G., Barlev, N.A. and Tribulovich, V.G. *Russ Chem Bull*, 2015, V. 64, **7**, 1497.
2. Davidovich P., Garabadzhiu A., Melino G., Barlev N. and Tribulovich V. *ACS Med Chem Lett*, 2015, V. 6, **8**, 856.

Работа выполнена при поддержке гранта РФ 16-13-10358.



## ХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ХЛОРОФИЛЛОВ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ И ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ ДИАГНОСТИКИ В ОНКОЛОГИИ

Грин М.А., Миронов А.Ф.

Московский технологический университет,  
119571, Москва, проспект Вернадского, 86, e-mail: michael\_grin@mail.ru

Гидрированные аналоги порфиринов – хлорофиллы и бактериохлорофиллы – играют важную роль в природе, в том числе участвуют в фотосинтезе и родственных ему процессах. Большой интерес к этим соединениям обусловлен широким спектром полезных свойств их модифицированных производных. Уникальная способность бактериохлорофинов избирательно накапливаться в опухолевых тканях и вызывать под действием лазерного облучения флуоресценцию либо фотодинамический эффект успешно используется в флуоресцентной диагностике и фотодинамической терапии злокачественных новообразований.

Создание высокоэффективных ФС на основе бактериохлорофилла *a* (Бхл *a*) для использования в медицине и, в частности, в онкологии – комплексная проблема, включающая разработку методов синтеза стабильных производных с улучшенными спектральными и фотофизическими характеристиками, конструирование новых амфифильных молекул с оптимальным соотношением гидрофобных и гидрофильных заместителей, а также повышение эффективности и избирательности фотодинамического действия сенсibilизаторов.

Структура молекулы пигмента открывает широкие возможности для ее направленной функционализации (Схема 1).

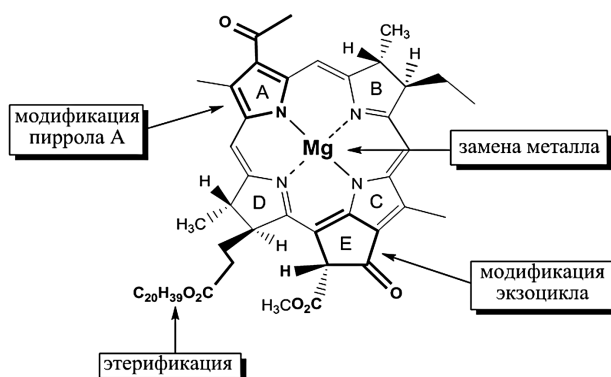


**Схема 1.** Возможные химические модификации бактериохлорофилла *a*.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 16-13-10092, и РФФИ, проекты 16-03-00519, 14-03-00503

## БИОАКТИВНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Грищенко Д.Н., Медков М.А.

*Институт химии ДВО РАН, 690022, Владивосток,  
проспект 100-летия Владивостока, 159, e-mail: grishchenko@ich.dvo.ru*

Исследования, разработка и производство материалов для восстановления утраченной костной ткани считаются одними из наиболее перспективных направлений в современном медицинском материаловедении. Усилия современных исследовательских коллективов направлены на расширение списка материалов, отвечающих различным задачам современной медицины и максимально удовлетворяющих требованиям конкретного клинического случая.

Нами разработан метод получения пористой керамики на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , биосовместимой с живыми тканями за счет введения в объём керамики фосфатов кальция. Биоактивная фаза формируется непосредственно в процессе изготовления материала. В качестве добавки, формирующей в процессе обжига образца биорезорбируемую фазу, выбрана смесь компонентов: карбоната кальция и гидрофосфата аммония. Варьируя процентное отношение компонентов в смеси можно получить фосфаты кальция различных составов:  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Полученная двухфазная керамика характеризуется развитым микрорельефом. Полученные образцы имеют вид пористой керамики, спеченной из двух типов частиц, различающихся по морфологии и составу. Морфология поверхности излома образцов характеризуется наличием пор со средними размерами 10 – 30 мкм. Количество пор, а также их величину можно контролировать, регулируя процентное отношение и качество измельчения выгорающих добавок. Прочность образца существенно зависит от условий его прессования в процессе изготовления, а также от температуры обжига образца. Поэтому, чтобы добиться механических характеристик, максимально приближенных к характеристикам костной ткани, образцы прессовали при разных значениях давления: 180-350 кПа/см<sup>2</sup>. Согласно данным медицинских исследований, кортикальная костная ткань имеет прочность при сжатии порядка 100 – 230 МПа, изгибе и растяжении – 50-150 МПа. Образцы, отожженные при температуре 1300 °С, удовлетворяют механическим характеристикам, предъявляемым к имплантам для замещения костной ткани.

## ВЕБ-РЕСУРСЫ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Дружиловский Д.С.,<sup>а</sup> Муртазалиева Х.А.,<sup>а,б</sup> Семин М.И.,<sup>а,б</sup> Рудик А.В.,<sup>а</sup> Лагунин А.А.,<sup>а,б</sup> Погодин П.В.,<sup>а,б</sup> Филимонов Д.А.,<sup>а</sup> Поройков В.В.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича, 119121, Москва, Погодинская, 10/8, e-mail: vladimir.poroikov@ibmc.msk.ru

<sup>б</sup>Российский национальный исследовательский медицинский университет имени Н.И. Пирогова, 117997, Москва, Островитянова, 1

Химия и химическая технология являются одними из крупнейших производителей разнообразной и сложной информации о свойствах органических соединений, важнейшим из которых является биологическая активность. Плейотропность действия большинства органических соединений требует комплексной оценки их спектров биологической активности<sup>1</sup>. Экспериментальное тестирование десятков/сотен миллионов соединений на тысячи видов биологической активности практически не реализуемо, рациональный подход основан на применении компьютерных методов оценки. Такую оценку можно получить с применением информационных технологий и ресурсов, содержащих данные о структуре и биологической активности органических соединений (PubChem, ChEMBL и др.). Большинство разработанных методов основано на расчете структурного сходства органических соединений и экстраполяции на новые соединения биологической активности их известных аналогов. Проведенное ранее сравнение качества прогноза некоторых веб-ресурсов для 36 лекарств, разрешенных к медицинскому применению FDA в 2014 году<sup>2</sup>, показало преимущества методов машинного обучения<sup>3</sup> по сравнению с оценками сходства. В настоящей работе мы выполнили предсказание профилей биологической активности для 171 лекарственной субстанции из перечня Top200 Drugs и сопоставили точность прогноза с помощью веб-ресурсов ChemProt, PharmMapper, SEA, SuperPred, Target Hunter, SwissTargetPrediction и PASS Online. Обсуждаются перспективы использования созданной выборки как «Benchmarking Set», качество прогнозирования биологической активности с помощью различных веб-ресурсов, и возможности их использования в медицинской химии.

### Литература

1. Филимонов Д.А., Лагунин А.А., Глориозова Т.А., Рудик А.В., Дружиловский Д.С., Погодин П.В., Поройков В.В. *Химия гетероциклических соединений*, 2014, **3**, 483.
2. Дружиловский Д.С., Рудик А.В., Филимонов Д.А., Лагунин А.А., Глориозова Т.А., Поройков В.В. *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2016, **2**, 384.
3. URL [<http://way2drug.com/passonline>].

## ДИЗАЙН, КОМПЬЮТЕРНОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ И СИНТЕЗ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ АМИНОПИРИМИДИНОВЫХ МУЛЬТИКИНАЗНЫХ ИНГИБИТОРОВ

Игнатович Ж.В., Королева Е.В.

Институт химии новых материалов НАН Беларуси,  
220141, Минск, Беларусь, Ф. Скорины, 36, e-mail: evk@ichnm.basnet.by

Разработка на основе производных 2-аминопиримидина наиболее востребованных и эффективных противоопухолевых лекарственных средств явилась одним из наиболее значительных достижений в органической химии пиримидина. Исследованиями лекарственных препаратов и клинической практикой терапии рака были установлены преимущества мультиингибирования в сравнении с моноцелевым ингибированием, поэтому разработка мультикиназных ингибиторов для лечения онкозаболеваний сегодня является актуальной областью органической и медицинской химии.

Комбинированием в одной молекуле фрагментов известных биологически активных соединений, ингибиторов различных стадий образования и роста опухоли, и/или лекарств данного терапевтического направления, осуществлено молекулярное моделирование химерных амидов с фармакофорными фрагментами 2-ариламинопиримидина, пиперазина, морфолина, фенилендиамин, глутаминовой кислоты и метильными и аминогруппами в различных положениях молекулы.

Компьютерный скрининг на потенциальную противоопухолевую активность и анализ «структура-активность» запланированных соединений выполнены с использованием программы PASS, в результате отобраны структуры с высокой вероятностью наличия активности в ингибировании протеинкиназ (70 – 84%).

По конвергентной схеме путем аминлиза бензотриазолиловых эфиров замещенных фенилкарбоновых кислот синтезированы три серии новых арил(гетарил)аминометилбензамидов – аналоги действующих веществ противолейкемических препаратов иматиниб, нилотиниб, дазатиниб, потенциальных мультикиназных ингибиторов.

Обсуждаются результаты скрининга на противоопухолевую активность новых перспективных 2-ариламинопиримидиновых амидов *in vitro* на моделях гемобластозов.

## ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И АНТИВИРУСНАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ КАРКАСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

**Климочкин Ю.Н.,<sup>а</sup> Ширяев В.А.,<sup>а</sup> Леонова М.В.,<sup>а</sup> Палюлин В.А.,<sup>б</sup> Радченко Е.В.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>*Самарский государственный технический университет,  
443100, Самара, Молодогвардейская, 244, e-mail: orgchem@samgtu.ru*

<sup>б</sup>*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3*

Каркасные соединения проявляют противовирусную активность в отношении широкого спектра РНК- и ДНК-геномных вирусов. Проведен поиск соединений, способных ингибировать протеины ортопоксвирусов и вирусов гриппа. Различные ортопоксвирусы кодируют семейство белков р37, необходимых для упаковки и распространения вирионов. В базе данных UniProt была найдена и оптимизирована при помощи молекулярной динамики структура белка р37. Определено наилучшее место связывания известных в настоящее время ингибиторов (тековиримат и НИОХ-14). Проведен докинг более 100 каркасных соединений к наилучшему сайту связывания.

Противогриппозное действие производных адамантана основано на блокировании работы ионного канала М2. Для поиска блокаторов канала М2 из базы данных RCSBPDB были выбраны структуры 2RLF для канала дикого типа, 2KIH и 2KWX для мутантных каналов S31N и V27A. Оптимизация структуры белков проводилась методом молекулярной динамики, были найдены возможные полости связывания лигандов в динамической структуре канала. Докинг более 800 соединений позволил выявить 52 структуры, перспективные в качестве потенциальных ингибиторов мутантных S31N и V27A и немутантного канала М2 одновременно.

На основе результатов докинга синтезирован ряд новых каркасных соединений, содержащих циклические, гетероциклические или арилкарбоксамидные фрагменты; полифункциональные производные адамантана, содержащие несколько amino-, карбокси- или гидроксигрупп как непосредственно у адамантанового ядра, так и на периферии молекулы. Испытания противовирусной активности проводились во ГНЦ ВБ «Вектор». Большинство соединений показало выраженную активность *in vitro* в отношении вируса гриппа А (H5N1, H3N2) и ортопоксвирусов (осповакцины, натуральной оспы, оспы коров, оспы обезьян, экстремелии).

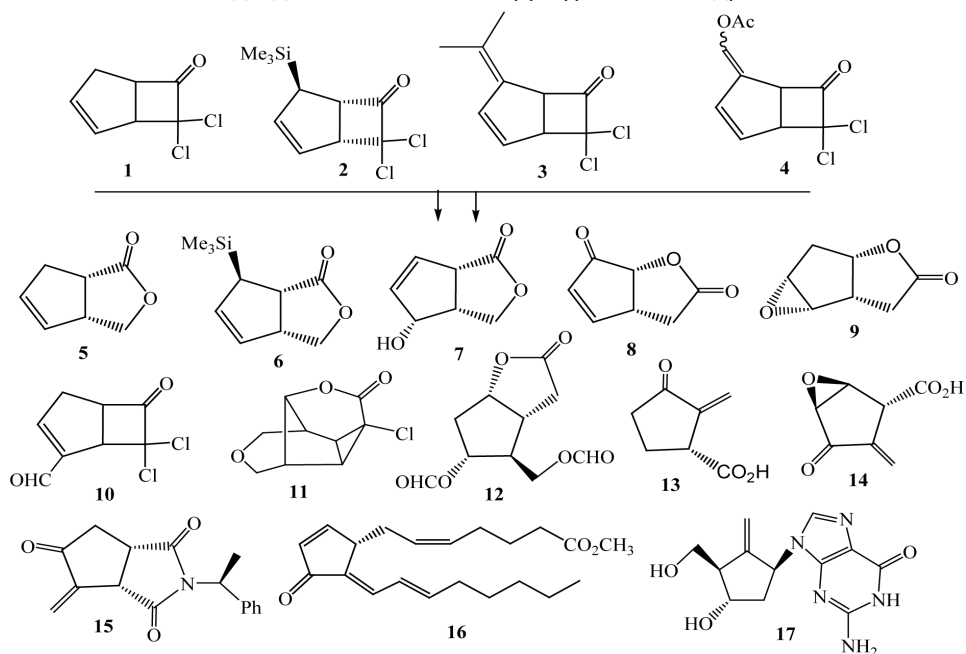
Работа выполнена при финансовой поддержке РФ, проект 15-13-00084.

## (2+2)-АДДУКТЫ ДИХЛОРКЕТЕНА С 1,3-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОМ И ПРОИЗВОДНЫМИ В СИНТЕЗЕ БИОАКТИВНЫХ ЦИКЛОПЕНТАНОИДОВ

Мифтахов М.С.

Уфимский институт химии РАН,  
450054, Уфа, проспект Октября, 71, e-mail: bioreg@anrb.ru

В синтезе природных и неприродных биоактивных цикlopентаноидов (циклопентеноновые антибиотики, карбануклеозиды, простагландины, феромоны и др. конденсированные системы) особый интерес представляют базисные исходные - хиральные и ахиральные функционализированные цикlopентеновые (циклопентановые) блоки. В этом ряду соединений легкодоступные [2+2]-циклоаддукты дихлоркетена с 1,3-циклопентадиенами **1-4** и некоторые их "слегка" трансформированные производные представляются хеморациональными блок-синтонами в развитии практических подходов к цикlopентаноидам. В докладе будут обсуждены разработанные на основе соединений **1-4** синтезы хиральных блоков **5-9** в обеих энантиомерных формах, ахиральных блоков **10-12**, подходы к биоактивным структурам **13-17** и др.



## ПУТИ КОНСТРУИРОВАНИЯ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЯДАХ ГАМК, ГЛУ И 2-ПИРРОЛИДОНА

**Остроглядов Е.С., Берестовицкая В.М., Васильева О.С.**

*Российский государственный педагогический университет имени А.И. Герцена, 191186, Санкт-Петербург, набережная р. Мойки, 48, e-mail: kohrgpu@yandex.ru*

Повышенный интерес к производным  $\gamma$ -аминомасляной (ГАМК), глутаминовой (Глу) кислот и генетически связанного с ними  $\alpha$ -пирролидона связан с их высокой фармакологической активностью и низкой токсичностью. Достаточно отметить, что представители этих классов веществ широко представлены в реестре лекарственных препаратов: фенибут, баклофен, эпилептон, ноотропил, фенотропил, леветирацетам и др<sup>1</sup>.

В докладе обсуждаются оригинальные методы получения новых арил(гетарил)замещённых пирролидонкарбоксилатов, диастереомерно чистых арил(гетарил)содержащих Глу *трео*-ряда, моно- и дизамещённых ГАМК, 2,4-диаминобутановых кислот, новых аналогов пирацетама и мало изученных 3,3'-спироби[2-пирролидонов]. Последние являются ценными прекурсорами в синтезе ранее не известных N-карбоксиэтил-, 2-аминоэтил- ГАМК и спироаналогов пирацетама. Фармакологические свойства новых производных Глу и пирацетама защищены патентами РФ<sup>2-6</sup>.

Коммерческая доступность исходных реагентов, мягкость условий, простота аппаратного оформления синтезов и высокие выходы делают разработанные методики пригодными для масштабирования и при необходимости - промышленного внедрения.

### **Литература**

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. - М.: Новая волна, 2012. - 1216с.
2. Петров В.И., Тюренков И.Н., Багметова В.В., Самотруева М.А., Берестовицкая В.М., Васильева О.С., Остроглядов Е.С. *Патент 2429834 РФ*, 2011.
3. Берестовицкая В.М., Васильева О.С., Остроглядов Е.С., Петров В.И., Тюренков И.Н., Багметова В.В. *Патент 2437659 РФ*, 2011.
4. Берестовицкая В.М., Васильева О.С., Петров В.И., Тюренков И.Н., Багметова В.В., Остроглядов Е.С. *Патент 2440981 РФ*, 2012.
5. Берестовицкая В.М., Васильева О.С., Остроглядов Е.С., Петров В.И., Тюренков И.Н., Перфилова В.Н., Садикова Н.В. *Патент 2531080 РФ*, 2014.
6. Берестовицкая В.М., Васильева О.С., Остроглядов Е.С., Петров В.И., Тюренков И.Н., Перфилова В.Н., Садикова Н.В. *Патент 2531082 РФ*, 2014.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания.

## ФЛАВОНОИДЫ. ПРОБЛЕМЫ КЛАССИФИКАЦИИ И ВЗАИМОСВЯЗИ СТРУКТУРА-СВОЙСТВА

**Офицеров Е.Н.,<sup>а</sup> Телешев А.Т., Степанова А.В.,<sup>а</sup> Мыльникова А.Н.,<sup>а</sup> Офицеров В.И.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева,  
125047, Москва, Миусская пл., 9, e-mail: ofitser@mail.ru

<sup>б</sup>ЗАО «Вектор-Бест», 630117, Новосибирск, а/я 492

Известны роли тромбоцитов в развитии сердечно-сосудистых заболеваний (ССЗ) и антитромбоцитарного эффекта флавоноидов, включая окислительный стресс, протеин-тирозин-фосфорилирование, активация кальция и сигнальный путь оксида азота. Понимание этих механизмов будет полезным в разработке новых антитромбоцитарных агентов на основе флавоноидов с меньшим количеством побочных эффектов.

В настоящее время известно более 6000 флавоноидов и на основе их молекулярной структуры они разделены на шесть основных классов (флаванолы, флаваноны, флавоны, изофлавоны, флавонолы и антоцианидины). Однако такое деление не объясняет большое число особенностей, например, различие в три порядка в биологической активности близких по структуре соединений, имеющих практически одинаковую антиоксидантную активность. На основе полученных нами новых данных по потенциалам ионизации и химическому поведению предлагается флавоноиды разбить всего на два класса:

- флавоны, изофлавоны, флавонолы и антоцианидины
- флавононы, флаванолы и дигидропроизводные первого класса.

В результате наиболее широко применяемые и известные флавоноиды, кверцетин и дигидрокверцетин, оказываются в разных классах, что и не удивительно. Как оказалось, они принципиально отличаются по энергии образования, по отношению к молекулярному кислороду (первые не образуют комплексы с молекулярным кислородом, а вторые образуют устойчивые в растворе комплексы), устойчивости образующихся радикалов (устойчивость не коррелирует с потенциалами ионизации) и как лиганды в реакциях комплексообразования, в том числе с ионами кальция.

Предлагаемое разделение позволяет обоснованно вводить независимые дескрипторы при построении корреляций структура-свойство в ряду флавоноидов и сделать вывод об определяющей активности чистоте используемых препаратов (0.1% примеси флавоноида другого класса может обеспечить практически 100% биологической активности препарата).



## НОВЫЕ НЕЙРОПРОТЕКТОРНЫЕ ВЕЩЕСТВА – ЛИГАНДЫ ИОНОТРОПНЫХ ГЛУТАМАТНЫХ РЕЦЕПТОРОВ: ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ

**Палюлин В.А.,<sup>а,б</sup> Лавров М.И.,<sup>а,б</sup> Карлов Д.С.,<sup>а</sup> Радченко Е.В.,<sup>а,б</sup> Григорьев В.В.,<sup>б</sup>  
Бачурин С.О.,<sup>б</sup> Зефилов Н.С.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: [vap@qsar.chem.msu.ru](mailto:vap@qsar.chem.msu.ru)

<sup>б</sup>Институт физиологически активных веществ РАН,  
142432, Черноголовка, Северный проезд, 1

Глутаматэргическая система играет важнейшую роль в функционировании ЦНС млекопитающих. Положительные аллостерические модуляторы (ПАМ) AMPA-рецепторов, одного из типов ионотропных глутаматных рецепторов, оказывают существенное влияние на процессы обучения и формирования памяти. Также экспериментально установлено, что интенсивный ионный ток, вызванный действием таких модуляторов на AMPA-рецепторы с последующей деполяризацией постсинаптической мембраны, запускает механизм экспрессии генов, отвечающих за синтез нейротропинов – факторов роста нервной ткани. Поэтому лекарственные вещества, действующие таким образом на AMPA-рецепторы, могут быть эффективны при нейродегенеративных заболеваниях. Отрицательные аллостерические модуляторы другого важного типа ионотропных глутаматных рецепторов – NMDA-рецепторов – могут служить в качестве нейропротекторных препаратов, ограничивающих поступление избыточного кальция в нейроны.

В данном сообщении рассматриваются методы компьютерного дизайна модуляторов AMPA- и NMDA-рецепторов на основе новых скаффолдов, подходы к синтезу таких модуляторов и результаты исследования их физиологической активности. Найдены новые модуляторы с уникальным сочетанием свойств, включающих пикомолярную активность и низкую токсичность.

### Литература

1. Лавров М.И., Григорьев В.В., Бачурин С.О., Палюлин В.А., Зефилов Н.С., *Доклады академии наук*, 2015, **464**, 626.
2. Karlov D.S., Radchenko E.V., Zefirov A.N., Palyulin V.A., Pentkovski V.M., Zefirov N.S. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 2012, **424**, 687.

## БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОСИСТЕМЫ

**Панарин Е.Ф.**

*Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
199004, Санкт-Петербург, Большой проспект В.О., 31, e-mail: panarin@hg.macro.ru*

Модификация лекарственных веществ с целью улучшения их терапевтических свойств, а также поиск новых биологически активных веществ (БАВ) являются важной задачей медицинской химии и современной фармацевтики.

Для повышения стабильности препаратов в процессе хранения (антибиотики, гормоны, ферменты и др.), увеличения продолжительности их действия в организме и управления фармакокинетикой широко используют микро- и нанокапсулирование с применением биodeградируемых полимерных матриц.

Перспективным направлением является также наноструктурирование БАВ с использованием биосовместимых водорастворимых полимеров, которое может реализоваться в нескольких вариантах. Это создание наноразмерных структур путем формирования полиэлектrolитных комплексов дифильных ионов БАВ или связывания БАВ с полимерами, содержащими гидрофобные фрагменты и специфические лиганды; это синтез наночастиц биогенных элементов в присутствии водорастворимых полимеров-стабилизаторов и создание высокоактивных нанокомпозитов, а также наноструктурирование природных биомакромолекул (ДНК, белки) путем формирования поликомплексов и межмолекулярной сшивки.

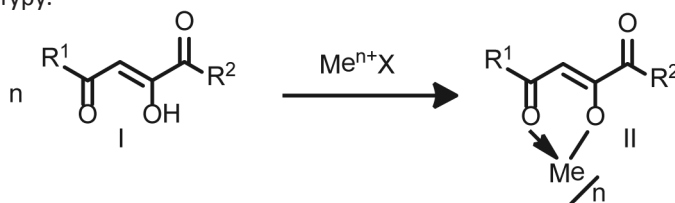
В докладе на примере конкретных объектов (комплекса полимер – дифильные БАВ, нанокомпозиты Ag и Se с водорастворимыми полимерами, комплекса ДНК – поликатион и др.) показано, что наноструктурирование БАВ приводит к изменению их физико-химических свойств, уровня биологической активности, а также появления у них новых видов активности.

## СИНТЕЗ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЙ СКРИНИНГ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 4-(ГЕТ)АРИЛ-2,4-ДИОКСОБУТАНОВЫХ КИСЛОТ

Пулина Н.А., Собин Ф.В., Липатников К.В., Юшкова Т.А., Краснова А.И.

Пермская государственная фармацевтическая академия Минздрава РФ, 614990,  
Пермь, Полевая 2, e-mail: pulina-nata@mail.ru

Установлено, что производные 4-*R*-2,4-диоксобутановых кислот (I) являются удобными лигандами при создании перспективных веществ с широким спектром биологического действия<sup>1,2</sup>. Базируясь на концепции металло-лигандного гомеостаза и расчетных данных системы PASS Online, получены новые комплексные соединения II на основе эфиров и (гет)ариламинов кислот I с солями двух- и трёхвалентных металлов. Спектральные характеристики и данные атомно-абсорбционного анализа подтверждают их структуру.



R<sup>1</sup>: Ar, Ht

R<sup>2</sup>: OCH<sub>3</sub>, NHAr, NHHt

Me<sup>n+</sup>: Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, V=O<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>

Изучена противомикробная, противовоспалительная, анальгетическая, гипогликемическая, ранозаживляющая активность, а также острая токсичность. Обнаружены вещества, сопоставимые и превышающие по силе действия препараты сравнения. Обсуждаются механизмы фармакологических эффектов и взаимосвязь строения соединений с полученным биологическим действием для дальнейшего целенаправленного синтеза и поиска новых фармацевтических субстанций.

### Литература

1. Pulina N.A., Sobin F.V., Syropyatov B.Ya., Mokin P.A., Kovaleva M.Yu. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2013, V. 46, **12**, 711.
2. Pulina N.A., Sobin F.V., Yushkova T.A., Odegova T.F., Krasnova A.I. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2014, V. 48, **8**, 505.

## СИСТЕМА ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ФАРМАКОКИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ТОКСИЧНОСТИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

**Радченко Е.В.,<sup>а,б</sup> Карпов П.В.,<sup>а,б</sup> Соснин С.Б.,<sup>а,б</sup> Дябина А.С.,<sup>а</sup> Соснина Е.А.,<sup>а</sup>  
Палюлин В.А.,<sup>а,б</sup> Зефилов Н.С.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы 1/3, e-mail: [genie@qsar.chem.msu.ru](mailto:genie@qsar.chem.msu.ru)

<sup>б</sup>Институт физиологически активных веществ РАН,  
142432, Черноголовка, Северный проезд, 1

Фармакокинетические свойства и токсичность потенциальных лекарственных веществ (ADMET-свойства: всасывание, распределение, метаболическое изменение, выведение, токсичность) оказывают решающее влияние на их эффективность, фармакологический профиль, способ применения и безопасность действия, поэтому оптимизация этих свойств является важной частью поиска и разработки лекарств, а возможность их прогнозирования для новых структур позволяет выполнять такую оптимизации быстрее и эффективнее.

Нами разработана общая методология прогнозирования ADMET-параметров, опирающаяся на применение фрагментных дескрипторов и искусственных нейронных сетей, а также обширные и проверенные наборы экспериментальных данных. Построенные модели реализованы в веб-приложении, которое доступно через Интернет по адресу <http://qsar.chem.msu.ru/admet/> и обеспечивает удобное прогнозирование таких важных свойств, как липофильность, способность к проникновению через гематоэнцефалический барьер, всасывание в кишечнике, связывание с белками плазмы крови, мутагенность, кардиотоксичность, связывание с рецептором ароматических углеводов, цитотоксичность и др., а также качественную и полуколичественную оценку их допустимости для соединений, похожих на лекарства. Эта интегрированная система прогнозирования может найти применение в ходе исследований в различных областях медицинской химии и фармакологии.

## МИМЕТИКИ И НИТРОЗИЛЬНЫХ НЕГЕМОВЫХ ПРОТЕИНОВ ДЛЯ NO-ТЕРАПИИ СОЦИАЛЬНО-ЗНАЧИМЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ: МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Санина Н.А.

*Институт проблем химической физики РАН,  
142432, Черноголовка, проспект Семенова, 1, e-mail: sanina@icp.ac.ru*

Терапия монооксидом азота (NO) является новейшим подходом к лечению социально значимых заболеваний во всем мире. NO является многофункциональной молекулой, способной взаимодействовать со многими клеточными мишенями. Накоплен большой экспериментальный материал, об участии NO как в развитии патологических процессов, так и в их коррекции химиотерапевтическими методами<sup>1-4</sup>. Наряду с многочисленными исследованиями, направленными на разработку систем-ловушек NO, растет интерес к поиску новых классов соединений, которые генерируют NO и которые могут стать основой для нового поколения лекарств, легко доставляющих NO к биологическим мишеням.

Нитрозильные комплексы железа являются промежуточными интермедиатами при разложении ферредоксинов под действием эндогенного NO и формирования S-нитрозотиолов и являются природными резервуарами и транспортерами NO в клетках. Взяв за основу эти данные, нами были разработаны методы синтеза миметиков нитрозильных негемовых белков, и исследованы их свойства с целью использования их в качестве доноров NO в лечении социально-значимых заболеваний, а именно, в NO-терапии онкологических, инфекционных заболеваний и терапии острого коронарного синдрома<sup>5</sup>.

### **Литература**

1. Batler A., Nicholson R. Life, Death and Nitric Oxide. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2003.
2. McCleverty J.A. *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 403.
3. Ford P.C., Laverman L.E. *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 391.
4. Mocellin S. *Curr. Cancer Drug Targets*, 2009, V. 9, **2**, 214.
5. Алдошин С.М., Санина Н.А. Фундаментальные науки – медицине: Биофизические медицинские технологии, Том 1. – М.: МАКС Пресс, 2015. – 448с.

## АНТИСТРЕССОРНОЕ ДЕЙСТВИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ТИАДИАЗИНОВ КАК ОСНОВА ИХ ЛЕЧЕБНОГО ДЕЙСТВИЯ

**Сарапульцев А.П.,<sup>а,б</sup> Чупахин О.Н.,<sup>б</sup> Сарапульцев П.А.,<sup>а,б</sup> Сидорова Л.П.,<sup>б</sup>  
Цейтлер Т.А.,<sup>б</sup> Ранцев М.А.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Институт иммунологии и физиологии УрО РАН, 620039, Екатеринбург,  
Первомайская, 106, e-mail: a.sarapultsev@gmail.com

<sup>б</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19

2-Морфолино-5-фенил-6Н-1,3,4-тиадиазин, гидробромид (соединение L-17) был синтезирован циклоконденсацией  $\alpha$ -бромацетофенона с оригинальным 4-морфолино-тиосемикарбазидом, полученным по стандартному методу.<sup>1</sup>

Было установлено, что способность соединения L-17 снижать выраженность реакции организма на стресс, обеспечивает их лечебное действие при целом ряде тяжелых патологий, таких как инфаркт миокарда и острый панкреонекроз.<sup>2-4</sup> Введение соединения L-17 на фоне острого иммобилизационного стресса предотвращало опустошение тимуса и усиливало в нём процессы лимфопоэза, снижало стрессорное повышение уровня глюкозы, уменьшало отрицательное воздействие стресса на систему производства инсулина в поджелудочной железе, а также оказывало характерное влияние на гематологическую картину.<sup>2</sup> В основе данного действия лежит выявленная способность данного класса соединений блокировать альфа-1-адренорецепторы, что снижает активность серотонинергических нейронов, уровень серотонина в гиппокампе, и оказывает антистрессорное действие.

### **Литература**

1. Казаков В.Я., Постовский И.Я. *ДАН СССР*, 1960, **4**, 824-827
2. Sarapultsev P.A., Chupakhin O.N., Medvedeva S.U., et al. *Int Immunopharmacol*, 2015, **25(2)**, 440-449.
3. Sarapultsev P.A., Chupakhin O.N., Sarapultsev A.P., et al. *Curr Pharm Design*, 2014, **20(12)**, 1980-1986.
4. Ранцев М.А., Сарапульцев П.А., Чупахин О.Н. и др. *Медицинский альманах*, 2013, **5(28)**, 92-94.

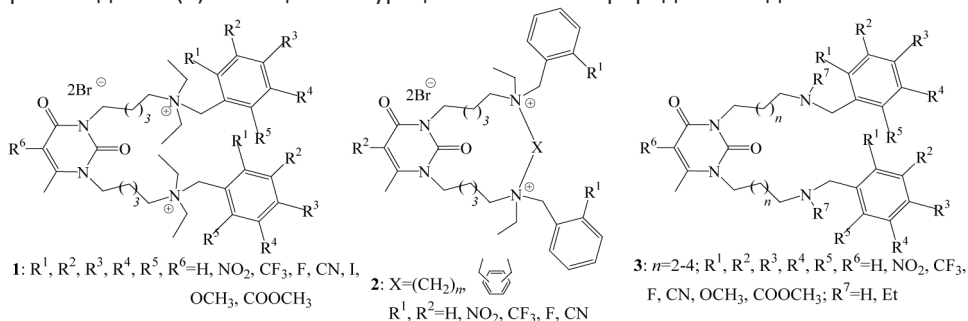
Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН, проект 15-3-4-27.

## НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ИНГИБИТОРОВ АХЭ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 6(5)-ЗАМЕЩЕННОГО УРАЦИЛА

**Семенов В.Э., Губайдуллина Л.М., Сайфина Л.Ф., Луцкекина С.В., Петров К.А.,  
Зобов В.В., Никольский Е.Е., Резник В.С.**

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088,  
Казань, акад. Арбузова, 8, e-mail: sve@iopc.ru*

Ингибиторы холинэстераз, содержащие гетероциклические фрагменты, широко используются в медицинской практике для фармакологической коррекции синаптических дефектов, лежащих в основе болезни Альцгеймера и различных форм патологической мышечной слабости. Нами разработан новый класс ингибиторов холинэстераз, в частности, ацетилхолинэстеразы (АХЭ) на основе ониевых производных 6(5)-замещенного урацила<sup>1</sup> – открытоцепных соединений **1** и пиримидинофанов **2**, и производных 6(5)-замещенного урацила неионной природы<sup>2</sup> – соединений **3**.



Соединения **1-3** синтезировали, исходя из 1,3-бис(ω-бромалкил)-6(5)-замещенных урацилов, терминальные атомы Br которых заменялись на  $NEt_2$ -,  $NHEt$ - или  $NH_2$ -группы. Далее амино-группы алкилировали бензил-бромидом (соединения **1,3**), макроцилизацию осуществляли реакциями с дибромалканами или дибромксилиленами – конечные пиримидинофаны **2** получали кватернизацией атомов N в углеводородных спейсерах.

В докладе обсуждается высокая антихолинэстеразная активность соединений **1-3** ( $IC_{50}$  по отношению к АХЭ составляют 0.5-50 нМ) и возможность их применения в терапии миастении gravis и болезни Альцгеймера

### Литература

1. Semenov V.E., Giniyatullin R.K., Lushchekina S.V., etc. *Med. Chem. Commun.* 2014, **5**, 1729.
2. Semenov V.E., Zueva I.V., Mukhamedyarov M.A., etc. *Chem. Med. Chem.V.10*, **11**, 2015, 1863.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 13-04-40288-Н, и РНФ, проект 14-50-00014.

## ГЕНЕРАТОР РЕНИЯ-188 ПРОИЗВОДСТВА АО «ГНЦ РФ – ФЭИ» ДЛЯ СИНТЕЗА ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ

Степченков Д.В.,<sup>а</sup> Сулим Е.В.,<sup>а</sup> Крылов В.В.,<sup>б</sup> Кузнецов А.А.,<sup>а</sup> Мануйлов Р.Н.,<sup>в</sup>  
Нерозин Н.А.,<sup>а</sup> Петриев В.М.,<sup>б</sup> Семенова А.А.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Государственный научный центр Российской Федерации –  
Физико-энергетический институт им. А. И. Лейпунского,  
249033, Обнинск, пл. Бондаренко, 1, e-mail: esulim@ippe.ru

<sup>б</sup>Медицинский радиологический научный центр им. А.Ф. Цыба  
(филиал ФГБУ «НМИРЦ» Минздрава России),  
249036, Обнинск, Королева, 4, e-mail: petriev@mrrc.obninsk.ru

<sup>в</sup>АО «Фарм-Синтез», 121357, Москва, Вереysкая, 29/134,  
e-mail: rmanuylov@pharm-sintez.ru

Среди широкого спектра изотопов, которые используются в мировой практике для паллиативной терапии костных метастазов ( $^{153}\text{Sm}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$ ,  $^{186}\text{Re}$ ,  $^{188}\text{Re}$ ,  $^{117\text{m}}\text{Sn}$ ,  $^{177}\text{Lu}$ ,  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{223}\text{Ra}$ ) в России применяется только препараты на основе  $^{153}\text{Sm}$  и  $^{89}\text{Sr}$ .

В АО «ГНЦ РФ – ФЭИ» разработаны способы получения терапевтических остеотропных радиофармпрепаратов (РФП) на основе изотопов фосфора-32, стронция-89<sup>1</sup>. Организовано высокотехнологичное производство медицинского изделия  $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$  генератора<sup>2</sup>. Уникальные характеристики  $^{188}\text{Re}$  (ядерно-физические свойства, биохимические особенности) обеспечивают его перспективность при разработке препаратов не только для лечения костных метастазов, но и для диагностики и терапии злокачественных новообразований, ревматоидных артритов и других заболеваний.

АО «Фарм-Синтез» на основе генераторного  $^{188}\text{Re}$  был разработан радиофармацевтический препарат для радионуклидной терапии метастатического поражения скелета –  $^{188}\text{Re}$ -золедроновая кислота. На основе  $^{188}\text{Re}$  из генератора ГРЕН-1 в МРНЦ им. А.Ф. Цыба проведены инновационные разработки РФП  $^{188}\text{Re}$ -HEDP/ОЭДФ (Фосфорен,  $^{188}\text{Re}$ ) и  $^{188}\text{Re}$ -золедроновая кислота (Золен,  $^{188}\text{Re}$ ).

В период с 2012 по 2016 г.г. проведены клинические исследования, результаты которых показали хороший профиль безопасности и эффективности при применении  $^{188}\text{Re}$ -золедроновой кислоты у пациентов с болевым синдромом при метастатическом поражении скелета.

### Литература

1. Сулим Е.В., Дорожкин А.И., Степченков Д.В. Патент 2216516 РФ, 2001.
2. Баранов Н.Г., Степченков Д.В., Нерозин Н.А., Сулим Е.В., Минко Ю.В., Семенова А.А. Патент 2481660 РФ, 2011.



## НОВЫЕ И УЛУЧШЕННЫЕ БИОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ЛЕКАРСТВ И ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Тишков В.И.**,<sup>а,б,в</sup> **Алексеева А.А.**,<sup>б,в</sup> **Атрошенко Д.Л.**,<sup>а,б</sup> **Зарубина С.А.**,<sup>а,б</sup>  
**Каргов И.С.**,<sup>а,б</sup> **Савина Л.И.**,<sup>б</sup> **Федорчук В.В.**,<sup>а,б</sup> **Федорчук Е.А.**,<sup>а,б</sup> **Чубарь Т.А.**,<sup>а,б</sup>  
**Секундо Ф.**,<sup>г</sup> **Савин С.С.**<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991 Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: vitishkov@gmail.com

<sup>б</sup>ООО "Инновации и высокие технологии МГУ", 109451, Москва, Цимлянская, 16

<sup>в</sup>Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр  
«Фундаментальные основы биотехнологии» РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, 33

<sup>г</sup>Институт химии молекулярного распознавания, CNR,  
20131 Милан, Виа Марио Бьянко 9, Италия

Ферменты являются непревзойденными катализаторами. Они широко применяются в тонком органическом синтезе, в процессах получения лекарств. Недостатком природных ферментов является невысокая стабильность и специфичность к природным субстратам. В нашей лаборатории проводятся систематические исследования взаимосвязи структура-функция ряда практически значимых ферментов. Методом рационального дизайна получены биокатализаторы нового типа или с улучшенными свойствами. Формиатдегидрогеназа (ФДГ) используется для регенерации NAD(P)H в процессах хирального синтеза с помощью оксидоредуктаз. Получены новые рекомбинантные ФДГ из бактерий, дрожжей и растений, которые были закристаллизованы и определена их трехмерная структура. С помощью белковой инженерии получены мутантные ФДГ с повышенной активностью, улучшенными К<sub>м</sub> и температурной стабильностью. Изучено влияние ионных жидкостей на кинетические свойства и стабильность этих ферментов. Оксидаза D-аминокислот (DAAO) используется для получения неприродных D-аминокислот, 7-аминоцефалоспоровой кислоты (7-АЦК) из цефалоспорины C, для диагностики нейродегенеративных заболеваний. Получены мутантные DAAO с измененным спектром субстратной специфичности, повышенной активностью в реакции получения 7-АЦК и улучшенной стабильностью. Гидролаза эфиров α-аминокислот (АЕН) является альтернативой пенициллинацилазе. Получена рекомбинантная АЕН и показано, что она в оптимальных условиях способна синтезировать α-амино-пенициллины и цефалоспорины с выходом до 95%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-04-00865, 14-04-00865, 14-04-01312, 14-04-01625, 14-04-01665, 15-54-78035, 16-34-01320 и Итальянского Национального исследовательского совета, проект 421- 09-03-2015.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТИВООПУХОЛЕВОГО МЕХАНИЗМА УРСОВОЙ КИСЛОТЫ С ПОМОЩЬЮ МИКРОКОПИИ И МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

**Фролова Т.С.,<sup>а,б,в</sup> Баев Д.С.,<sup>б</sup> Толстикова Т.Г.,<sup>б</sup> Синицина О.И.<sup>а,в</sup>**

<sup>а</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
630090, Новосибирск, Пирогова, 2, e-mail: frolova@nioch.nsc.ru

<sup>б</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,  
630090, Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева, 9

<sup>в</sup>Институт цитологии и генетики СО РАН,  
630090, Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева, 9

Тритерпеновые кислоты являются перспективными природными соединениями для терапии онкологических заболеваний благодаря избирательной цитотоксичности и широким возможностям химических модификаций<sup>1</sup>. Тем не менее, специфические мишени для связывания с тритерпеновыми кислотами до сих пор не выявлены, несмотря на обилие молекулярно-биологических данных о механизмах их действия<sup>2</sup>.

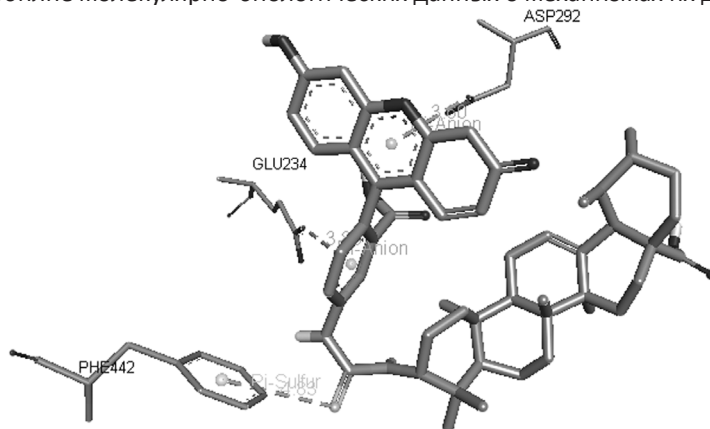


**Рисунок 1.** Взаимодействие между Akt 1 и урсоловой кислотой, меченой FITC

Наше исследование направлено на исследование механизма действия тритерпеновых соединений на примере урсоловой кислоты с использованием методов молекулярного моделирования<sup>3</sup> для предсказания химических модификаций с последующим микроскопическим анализом обработанных клеточный культур.

### Литература

1. Aggarwal B.B., Takada Y., Oommen O.V. *Expert Opin. Investing. Drugs*, 2004, **13**, 1327.
2. Kashyap D., Tuli H.S., Sharma A.K. *Life Sci.*, 2016, **146**, 201.
3. Trott O., Olson A.J. *J Comput Chem.*, 2010, **31**, 455.

## НОВЫЕ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ГЛИЦЕРОЛАТОВ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

**Хонина Т.Г.,<sup>а</sup> Чупахин О.Н.,<sup>а,б</sup> Шадрина Е.В.,<sup>а</sup> Иваненко М.В.,<sup>а</sup>  
Ларченко Е.Ю.,<sup>а</sup> Ларионов Л.П.<sup>в</sup>**

<sup>а</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: khonina@ios.uran.ru

<sup>б</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19,

<sup>в</sup>Уральский государственный медицинский университет,  
620028, Екатеринбург, Репина, 3

Глицеролаты биогенных микро- и макроэлементов (Si, Zn, B, Mg, Ca и др.) являются биосовместимыми прекурсорами в золь-гель процессе получения фармакологически активных гидрогелей<sup>1-3</sup>.

Нами были синтезированы новые элементсодержащие (Si-B, Si-Zn-B) гидрогели с широким спектром фармакологической активности: ранозаживляющей, регенерирующей, антимикробной, иммуностропной.

В качестве темплатов в золь-гель синтезе в ряде случаев были использованы биологически активные вещества, например, хитозан и гидроксипатит.

Синтезированные гидрогели нетоксичны, они могут быть использованы в медицинской и ветеринарной практике как в качестве самостоятельных лекарственных средств топического применения, так и в качестве основ фармацевтических композиций для лечения заболеваний кожи, мягких тканей и слизистых оболочек различной этиологии<sup>4</sup>.

### Литература

1. Khonina T.G., Safronov A.P., Shadrina E.V. et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **365**, 81.
2. Khonina T.G., Safronov A.P., Ivanenko M.V. et al. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, **3**, 5490.
3. Штанько И.Н., Хонина Т.Г., Бондарев А.Н. и др. *Патент 2520969 РФ*, 2014.
4. Хонина Т.Г., Шадрина Е.В., Иваненко М.В. и др. *Международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISCHEM 2015*, 2015, Санкт-Петербург, 21.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-01770.

## ПОДХОДЫ К МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ НА ОСНОВЕ УПРАВЛЕНИЯ ДАННЫМИ. БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ИНГИБИТОРОВ ТИРОЗИНКИНАЗ

Худошин А.Г.

*Elsevier B.V., Radarweg 29, 1043 NX Amsterdam,  
The Netherlands, e-mail: a.khudoshin@elsevier.com*

Продуктивность НИОКР в области разработки фармацевтических препаратов падает последние 20 лет [1]. Капитализированная стоимость выведения на рынок одного нового препарата, включая коэффициент отсева и коэффициент отказа в регистрации, составляет порядка 1,8 млрд долларов США. [2]. 580 миллионов из них расходуется на стадии Hit-to-Lead и Lead optimization.

Фокусируясь на второй стадии процесса фармацевтических разработок, а именно идентификация кандидатов, разработка и валидация молекул, компания Elsevier разработала информационный инструмент для существенного уменьшения расходов времени и денег.

Подходы к медицинской химии на основе управления данными могут быть использованы для проведения скрининга и предсказания эффективности, селективности, побочных эффектов, физико-химических свойств и безопасности кандидатов в препараты.

В настоящей работе проведен сравнительный анализ биологической активности ряда препаратов и кандидатов в препараты ингибиторы тирозинкиназ с помощью баз данных Reaxys Medicinal Chemistry и Pathway Studio. Определен профиль биологической активности и основные мишени данного класса молекул. Обсуждается взаимосвязь мишеней и активности препаратов, а также побочных эффектов. Обсуждаемые мишени входят в список из 96 биомишеней для разработки схожих по фармакотерапевтическому действию и улучшенных аналогов инновационных лекарственных препаратов, утвержденный приказом Минпромторга и Минздрава России от 19 мая 2016 года № 1605/308н. Предложены сигнальные пути, объясняющие действие препаратов и отклоненных молекул.

### **Литература**

1. Scannell, и др. // Nature Reviews Drug Discovery 11, 191-200 (March 2012) | doi:10.1038/nrd3681.
2. Paul и др // I. Nature Reviews Drug Discovery. (2010), 9, 203-214

# **СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

## INTRAOPERATIVE CHEMILUMINESCENT IMAGING

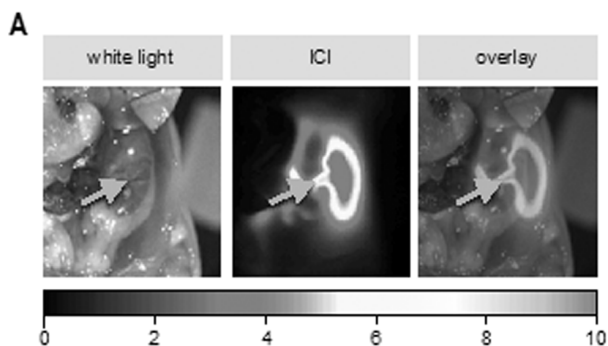
**Büchel G.E.,<sup>a,b</sup> Carney B.,<sup>a,c</sup> Shaffer T.M.,<sup>c</sup> Tang, J.,<sup>a</sup> Zeglis B.M.,<sup>a,c</sup>  
Grimm J.,<sup>a</sup> Eppinger J.,<sup>b</sup> Reiner T.<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Department of Radiology, Memorial Sloan Kettering Cancer Center, New York, New York, 10065, USA, e-mail: gabriel.buchel@kaust.edu.sa

<sup>b</sup>KAUST Catalysis Center, King Abdullah University of Science and Technology, Thuwal, 23955-6900, Saudi Arabia

<sup>c</sup>Department of Chemistry, Hunter College, The City University of New York, New York, 10018, USA

Intraoperative imaging techniques have the potential to make surgical interventions safer and more effective, and for these reasons, these techniques are quickly moving into the operating room.<sup>1,2</sup> Here, we present a new approach that utilizes a technique not yet explored for intraoperative imaging: chemiluminescent imaging. This method employs a ruthenium-based chemiluminescent reporter<sup>3</sup> along with a custom-built nebulizing system to produce *ex vivo* or *in vivo* images with high signal-to-noise ratios. The ruthenium-based reporter produces near-infrared light following exposure to an aqueous oxidizing solution and re-reduction within the surrounding tissue. This method has allowed us to detect reporter concentrations as low as 3.5 pmol/cm<sup>2</sup>. We present proof-of-concept *in vivo* studies involving subdermal and intravenous injections in mice. The results suggest that this technology is a promising candidate for further preclinical research and might ultimately become a useful tool in the operating room.<sup>4</sup>



### References

1. Nguyen, Q.T. Tsien, R.Y. *Nature Reviews Cancer*, **2013**, *13*, 653.
2. Weissleder, R. Pittet, M.J. *Nature*, **2008**, *452*, 580.
3. Hercules, D.M., Lytle, F.E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 4745.
4. Büchel G.E., Carney B., Shaffer T.M., Tang, J., Zeglis B.M., Grimm J., Eppinger J., Reiner T, **2016** (submitted).

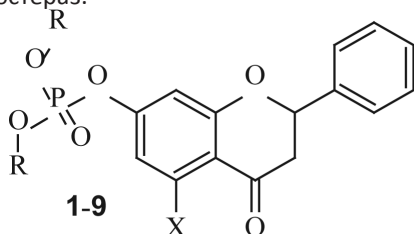
## ФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ ФЛАВОНОИДЫ – СЕЛЕКТИВНЫЕ И ЭФФЕКТИВНЫЕ ИНГИБИТОРЫ СЕРИНОВЫХ ЭСТЕРАЗ

**Абзианидзе В.В., Прокофьева Д.С., Бельтюков П.П., Кузнецов В.А., Радилов А.С.**

ФГУП «НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека» ФМБА России,  
188663, г.п. Кузьмоловский, ст. Капитолово, корп. №93, e-mail: vvaavv@mail.ru

Селективные ингибиторы бутирилхолинэстеразы (БХЭ), карбоксилэстеразы (КЭ) и ацетилхолинэстеразы (АХЭ) необходимы не только для установления функций, которые эти ферменты выполняют в организме, но также могут использоваться в качестве фармакологически активных соединений, пестицидов и др.

Нами впервые синтезирован ряд фосфорилированных производных природных флавоноидов, крезина и 7-гидроксифлавона, потенциальных ингибиторов сериновых эстераз.



R = *i*Pr (1,6),<sup>1</sup> Bu (2,7), Ph (3,8),  
2,2,2-CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (4,9), CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub> (5)  
X = OH (1-5), H (6-9)

По результатам опытов *in vitro* рассчитаны IC<sub>50</sub> всех соединений по отношению к АХЭ и БХЭ человека и КЭ печени свиньи. Оценена их селективность. Соединение **3** (IC<sub>50</sub><sub>БХЭ</sub> = 1.8 нМ, IC<sub>50</sub><sub>КЭ</sub> = 8.2 нМ, IC<sub>50</sub><sub>АХЭ</sub> = 1210 нМ) может рассматриваться в качестве потенциального средства для лечения болезни Альцгеймера, а соединения **1** (IC<sub>50</sub><sub>КЭ</sub> = 2.1 нМ) и **6** (IC<sub>50</sub><sub>КЭ</sub> = 2.2 нМ) могут выступить в качестве перспективных инсектицидов.

Синтез представленных ингибиторов является одностадийным процессом с высоким выходом целевых соединений, использующим коммерчески доступные дешевые реагенты, что повышает практическую значимость предложенных соединений, как в фундаментальном, так и в прикладном аспекте.

Строение впервые синтезированных продуктов доказано с помощью современных физико-химических методов.

### Литература

1. Chen X., Yu Y., Qu L., Liao X., and Zhao Y. *Synth. Commun.*, 2004, Т. 34, **3**, 493.

## ОСОБЕННОСТИ ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СИСТЕМ ПОРФИРИН-ПОЛИМЕР

**Аксенова Н.А., Кардумян В.В., Глаголев Н.Н., Соловьева А.Б.**

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,  
119991, Москва, Косыгина 4, e-mail: naksenova@mail.ru*

Активность порфириновых фотосенсибилизаторов (ПФС) в процессах окисления связана с их способностью передавать энергию фотовозбуждения молекулярному кислороду, активируя его до нижнего синглетного состояния –  $^1\text{O}_2$ . Синглетный кислород – сильный окислитель, что используется в фотодинамической терапии (ФДТ) онкологических новообразований, а также инфицированных ран и ожогов. Ранее было показано, что использование в фотодинамической терапии порфиринов совместно с полимерами различной природы позволяет повышать эффективность терапии. Так, при лечении огнестрельных ран у экспериментальных животных методом ФДТ с использованием ПФС совместно с биосовместимыми амфифильными полимерами (АП) удавалось сократить сроки заживления почти в 2 раза. Кроме того, композиции, содержащие АП и биологически активный и бактерицидный полисахарид хитозан, также оказались перспективными фотодинамическими агентами. Целью данной работы является получение фотоактивных композиций для фотодинамической терапии инфицированных ран на основе систем ПФС-АП-хитозан, и выявление степени влияния вводимых компонентов на фотосенсибилизирующую активность ПФС в модельных условиях.

В качестве фотосенсибилизаторов использовали димегин (ДМГ, динариевую соль 2,7,12,18-тетраметил-3,8-ди(1-метоксиэтил)-13,17-ди(2-оксикарбонилэтил) порфирина). Фотосенсибилизирующую активность систем ПФС-АП-хитозан (АП: плюроник F127 (мол. масса 12600) или ПВП (мол. масса 40000), хитозан (мол. масса 20000)) в водной среде изучали в модельной реакции окисления триптофана.

Было показано, что присутствие АП приводит к росту активности ПФС в процессе фотосенсибилизированной генерации  $^1\text{O}_2$  в водных средах. Такое повышение наблюдается как в экспериментах по детектированию синглетного кислорода в присутствии ПФС и систем ПФС-полимер, так и в экспериментах по выявлению активности вышеуказанных фотосенсибилизирующих систем в процессах окисления субстратов. В наибольшей степени фотосенсибилизирующую активность ДМГ увеличивает поливинилпирролидон. В то же самое время активность ПФС в присутствии хитозана значительно падает. По-видимому, активность двойных систем ПФС-полимер определяется типом взаимодействия порфирина и полимера. Так, в системах ПФС-АП, как было показано методом ЯМР-спектроскопии, порфирин связан преимущественно с гидрофобными частями полимерных цепей посредством водородных связей, кроме того, в таких системах реализованы и гидрофобные взаимодействия. В результате таких взаимодействий происходит дезагрегация надмолекулярных ассоциатов порфиринов, обычно



образующихся в водных средах, что и является причиной возрастания фотосенсибилизирующей активности ПФС. В системах ПФС-хитозан реализуются взаимодействия ионного типа, приводящие к агрегации (образованию надмолекулярных ассоциатов порфиринов). Оказалось, активность тройных систем ПФС-АП-хитозан зависит от соотношения концентраций АП и хитозана. Так, было показано, что соотношение концентраций полимеров, при котором удается получать функционально активные системы, составляет 1:1. Очевидно, наличие плюроника в тройных системах препятствует нежелательному взаимодействию между хитозаном и порфирином, инициирующему агрегацию ПФС и последующее падение фотосенсибилизирующей активности димегина. Методами атомно-силовой микроскопии и рентгено-структурного анализа изучена структура систем ПФС-АП-хитозан и исследованы особенности разделения фаз полимеров в таких системах.

Таким образом, на основе ПФС, амфифильных полимеров и хитозана удается получать активные фотосенсибилизирующие системы для фотодинамической терапии новообразований и инфицированных ран.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты 14-02-00738\_а, 16-32-00722\_мол-а.

## РЕАКЦИИ 3-ТРИФТОРМЕТИЛСОДЕРЖАЩЕГО ЕНАМИНОНА С 5-ДИАЗОПИРАЗОЛАМИ И СОЛЯМИ ПИРАЗОЛИЛ-5-ДИАЗОНИЯ

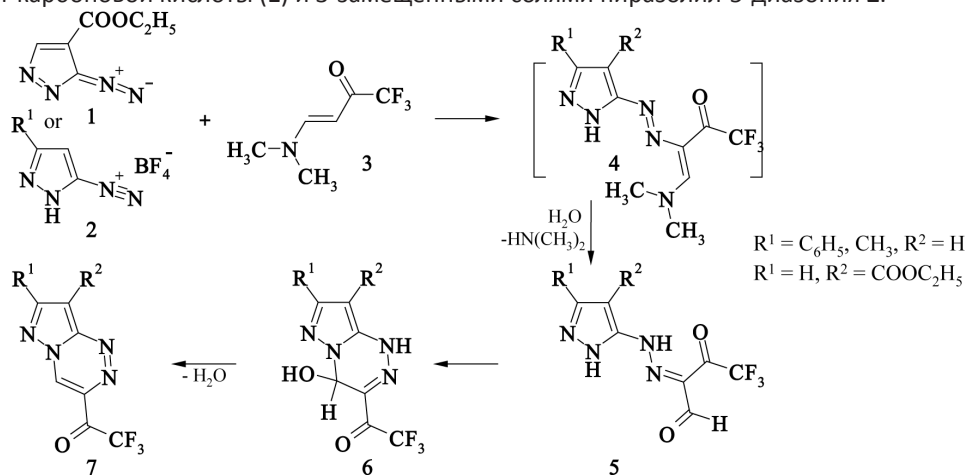
**Алексеева Д.Л.,<sup>а</sup> Рахимова В.Ю.,<sup>а</sup> Садчикова Е.В.,<sup>а</sup> Ненайденко В.Г.,<sup>б</sup> Бакулев В.А.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: aprildar@yandex.ru

<sup>б</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3

Данные об исследованиях реакций между енаминами и диазоазолами или солями азолилдiazония, имеющиеся к настоящему моменту в литературе, не позволяют однозначно судить о механизме подобных превращений. Известно, что введение в молекулу атомов фтора может обуславливать появление у нее новых физико-химических и биологических свойств, а также способствовать изучению процессов с ее участием, что представляет как научный, так и практический интерес.

Нами при использовании спектроскопии  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  ЯМР было изучено взаимодействие 4-диметиламино-1,1,1-трифтор-3-бутен-2-она (**3**) с этиловым эфиром 5-дiazопиразол-4-карбоновой кислоты (**1**) и 3-замещенными солями пиразолил-5-diazония **2**.



Установлено, что во всех случаях продукты образуются в результате реализации процесса по механизму С-азосочетания с последующей внутримолекулярной циклизацией и ароматизацией промежуточно образующихся интермедиатов. В ходе дополнительных экспериментов в индивидуальном виде нами были выделены и охарактеризованы соединения типа **5**, **6** и **7**.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (гос. задание 4.1626.2014/К) и РФФИ (грант 14-03-01033).

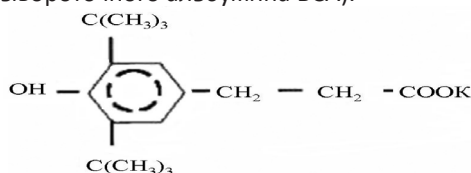
## ДОЗА-ЗАВИСИМОЕ ИЗМЕНЕНИЕ АЛЬБУМИНОВ И ЦИТОСКЕЛЕТНЫХ БЕЛКОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

**Алексеева О.М.,<sup>а</sup> Фаткуллина Л.Д.,<sup>а</sup> Ким Ю.А.,<sup>б</sup> Голощапов А.Н.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,  
119334, Москва, Косыгина, 4, e-mail: olgavek@yandex.ru

<sup>б</sup>Институт биофизики клетки РАН, 142290, Пущино, Институтская, 3

Исследовали влияние производных экранированного фенола – фенозана его калиевой соли и гибридных антиоксидантов – ИХФАНов на структуру цитоскелетных белков теней эритроцитов (методом ДСК) и альбуминов (по тушению триптофановой флуоресценции бычьего сывороточного альбумина БСА).<sup>1,2</sup>



При ДСК теней эритроцитов 5 структурных тепловых переходов, стабилизируются ИХФАН-10 ( $10^{-6}$  М) и изменяются при  $10^{-5}$  М.

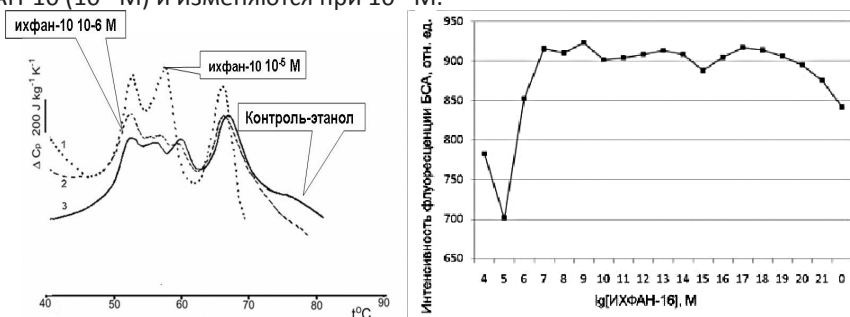


**Рисунок 1.** Влияние ИХФАН-10, -16 на термоиндуцированную денатурацию белковых доменов суспензии мембран теней эритроцитов и тушение триптофановой флуоресценции БСА.

Большие концентрации ИХФАНов значительно тушат флуоресценцию, разрушая структуру молекулы БСА, малые защищают триптофанилов от тушения кислородом в воде в прямой зависимости от длины жирнокислотного остатка в молекуле ИХФАНа. Максимум - ИХФАН-16.

### Литература

1. Alekseeva O.M., Fatkullina L.D., Kim Yu.A., Zaikov G.E. *Вестник Казанского технологического Университета* 2014, **17**, 176.
2. Alekseeva O.M., Kim Yu.A., Zaikov G.E. *Вестник Казанского технологического Университета* 2014, **17**, 164.

## ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АМИНИРОВАНИЕ АДАМАНТАН-1-КАРБАЛЬДЕГИДА АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

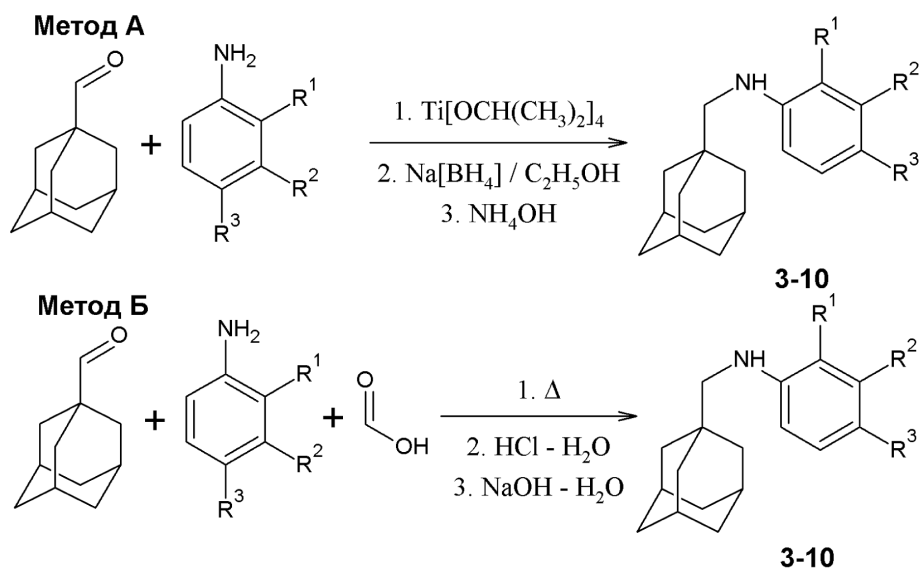
Андреев А.В.,<sup>а</sup> Бабушкин А.С.,<sup>а</sup> Мкртчян А.С.,<sup>а</sup> Навроцкий М.Б.,<sup>а</sup> Новаков И.А.,<sup>а</sup>  
Орлинсон Б.С.,<sup>а</sup> Яблоков А.С.,<sup>а</sup> Волобоев С.Н.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Волгоградский государственный технический университет,  
400005 Волгоград, проспект им. В.И. Ленина, 28, e-mail: asbabyshkin@gmail.com

<sup>б</sup>ООО "ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка",  
400029, Волгоград, 40 лет ВЛКСМ, 55

С целью поиска новых конформационно подвижных аналогов синтетического адаптогена "Бромантан", осуществлен синтез производных *N*-[(адамантан-1-ил)метил]анилина (**3-10**), которые могут рассматриваться как продукты восстановительного аминирования адамантан-1-карбальдегида соответствующими ароматическими аминами.

Осуществлен сравнительный анализ двух методов одnoreакторного получения соединений **3-10**. Реакции проводились в соответствии со схемой:



Где:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$  (**3**);  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{CH}_3$  (**4**);  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{I}$  (**5**);  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{OH}$  (**6**);  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{NO}_2$  (**7**);  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{NO}_2$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$  (**8**);  $\text{R}^1 + \text{R}^2 = (\text{CH})_4$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$  (**9**);  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 + \text{R}^3 = (\text{CH})_4$  (**10**).

Изучено влияние условий проведения реакции Лейкарта-Валлаха (метод Б) на выход и состав ее продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 16-13-00100.

## СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКИЙ СКРИНИНГ РЯДА СУЛЬФАНИЛЗАМЕЩЕННЫХ 1,3-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Ахметова В.Р.,<sup>а</sup> Ахмадиев Н.С.,<sup>а</sup> Галимова Р.А.,<sup>б</sup> Галимзянова Н.Ф.,<sup>в</sup> Ибрагимов А.Г.<sup>а</sup>

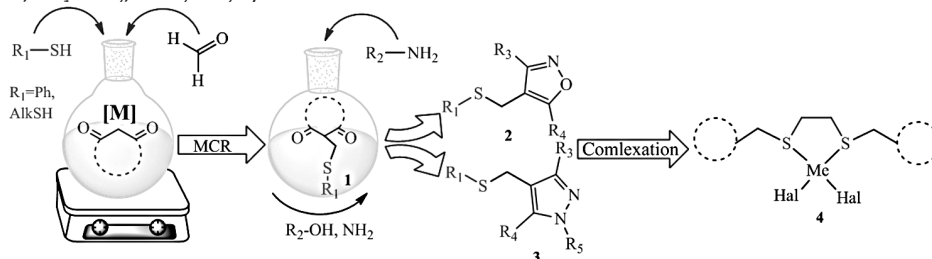
<sup>а</sup>Институт нефтехимии и катализа РАН,

450075, Уфа, проспект Октября, 141, e-mail: vnirara@mail.ru

<sup>б</sup>Башкирский государственный медицинский университет, 450000, Уфа, Ленина, 3

<sup>в</sup>Уфимский институт биологии РАН, 450054, Уфа, проспект Октября, 69

Уникальность серосодержащих карбонильных соединений определяется их выраженной антиоксидантной активностью. Недавно <sup>1</sup> мы предложили новый подход к селективному синтезу метилсульфанильных 1,3-дикарбонильных соединений **1** с выходом до 90% на основе мультикомпонентной реакции (MCR) 1,3-дикарбонильных соединений с формальдегидом и SH-кислотами в присутствии катализаторов [M] (BuONa, BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O).



Сульфанилзамещенные 1,3-дикетоны **1** – перспективные прекурсоры для синтеза 1,2-азоловых производных **2,3**, а также металлокомплексов **4**, потенциально обладающих фармакологической активностью. Для ряда соединений изучена *in vivo* токсичность и гепатопротекторная активность, а также *in vitro* фунгицидная активность. Предложены возможные моды молекулярного докинга *in silico*.

### Литература

1. Akhmetova V.R., Akhmadiev N.S., Starikova Z.A., Tulyabaev A.R., Mescheryakova E.S., Ibragimov A.G. *Tetrahedron*, 2015, **71**, 7722.

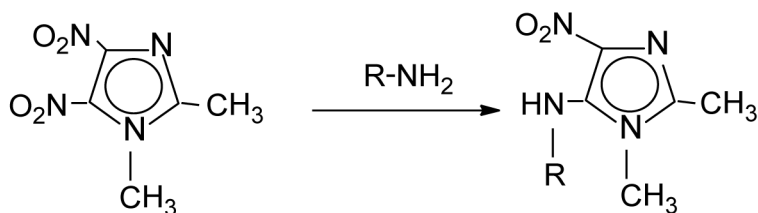
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 14-03-00240\_а, 14-03-97023 р\_Поволжье\_а) и Гранта Республики Башкортостан молодым ученым и молодежным научным коллективам.

**СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
В РЯДУ НИТРОИМИДАЗОЛОВ****Ахтямова З.Г., Мифтахова А.А., Гильманов Р.З.**

Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
420015, Казань, Карла Маркса, 68, e-mail: miftakhova1995@list.ru

Для синтеза биологически активных соединений в ряду нитропроизводных имидазола нами в качестве исходного субстрата использовался 1,2-диметил-4,5-динитроимидазол, а нуклеофилов – первичные ароматические амины.

Взаимодействие 1,2-диметил-4,5-ДНИ с аминами исследовано по схеме:



R = -PhCl, Ph-R', R' = -OCH<sub>3</sub>, -CH<sub>3</sub>.

На основе литературных данных конденсацию исходных реагентов осуществляли в среде изо-пропанола<sup>1,2</sup>.

Ароматические амины реагируют с 1,2-диметил-4,5-ДНИ в интервале температур 60÷82°C и мольном соотношении 1:1 или 2:1 в зависимости от их pKa. Более основные амины, которые имеют значение pKa ≥ 4,70 реагируют с названным субстратом при температуре 60÷75°C и мольном соотношении 2:1 за час, а амины, имеющие pKa ≤ 4,70 при мольном соотношении 1:1, температуре кипения изо-пропанола и в течение одного или двух часов.

Исследования на бактериостатическую активность по отношению к золотистому стафилококку показали, что наличие хлора в 1,2-диметил-5-(2-хлорфениламино)-4-нитроимидазоле придает соединению выраженные бактериостатические свойства, позволяющие ингибировать рост бактерий всего в 0,000625% концентрации.

**Литература**

1. Ахтямова З.Г., Фаляхов И.Ф., Гильманов Р.З. и др. *Российский химический журнал*, 2006, Т. I, **3**, 150.
2. Сабирзянов Р.Г. Синтез замещенных нитроимидазолов – полупродуктов для создания взрывчатых веществ. Дис. канд. хим. наук. КХТИ им. С.М. Кирова, Казань, 1985. – 165с.

## ПИРАЗОЛОТРИАЗИНЫ – НОВЫЙ КЛАСС ИНГИБИТОРОВ ДИПЕПТИДИЛПЕПТИДАЗЫ-4 ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ САХАРНОГО ДИАБЕТА 2 ТИПА

**Бабков Д.А.,<sup>а</sup> Сапожникова И.М.,<sup>б</sup> Близник А.М.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Волгоградский государственный медицинский университет,  
400131, Волгоград, пл. Павших борцов, 1, e-mail: denis.a.babkov@gmail.com

<sup>б</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: i.m.sapozhnikova@urfu.ru

Сахарный диабет 2-ого типа (СД2) является одной из важнейших проблем современного здравоохранения. Общее число больных на 2015 г. оценивается в 415 миллионов человек.<sup>1</sup> Одним из перспективных подходов терапии СД2 признано ингибирование дипептидилпептидазы-4 (ДПП4).<sup>2</sup>

Ряд замещенных производных пиразоло[5,1-с]-1,2,4-триазин-4(1H)-она **2-4** был исследован *in vitro* в качестве ингибиторов ДПП4. Несколько соединений в концентрации 0,1 мМ показали активность, сравнимую с препаратом сравнения дипротином А. Для исследованных соединений описана взаимосвязь «структура-активность», определены величины  $IC_{50}$ . Они могут рассматриваться в качестве основы создания новых прототипов гипогликемических лекарственных средств.

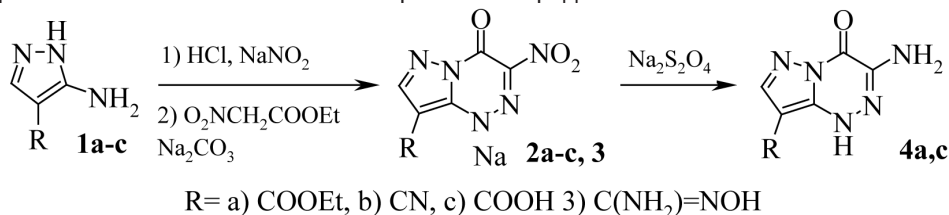


**Рисунок 1.** Схема синтеза пиразоло[5,1-с]-1,2,4-триазинов

**Таблица 1.** Ингибирующие свойства наиболее активных соединений.

| Соединение | Ингибирование ДПП4 ( $\Delta \pm m$ ), % | $IC_{50}$ , мкМ |
|------------|------------------------------------------|-----------------|
| 2a         | 87,77 $\pm$ 10,47                        | 620,0           |
| 2b         | 59,27 $\pm$ 5,79                         | 63,56           |
| 3          | 84,15 $\pm$ 5,25                         | 61,32           |
| 4c         | 89,82 $\pm$ 4,11                         | 61,09           |
| Дипротин А | 97,84 $\pm$ 1,82                         | 18,05           |

### Литература

1. Diabetes Facts and Figures. International Diabetes Federation, February 2016, <http://www.idf.org/WDD15-guide/facts-and-figures.html>.
2. Deacon C.F., Lebovitz H.E. *Diabetes, Obesity and Metabolism*, 2016, 10.1111/dom.12610.

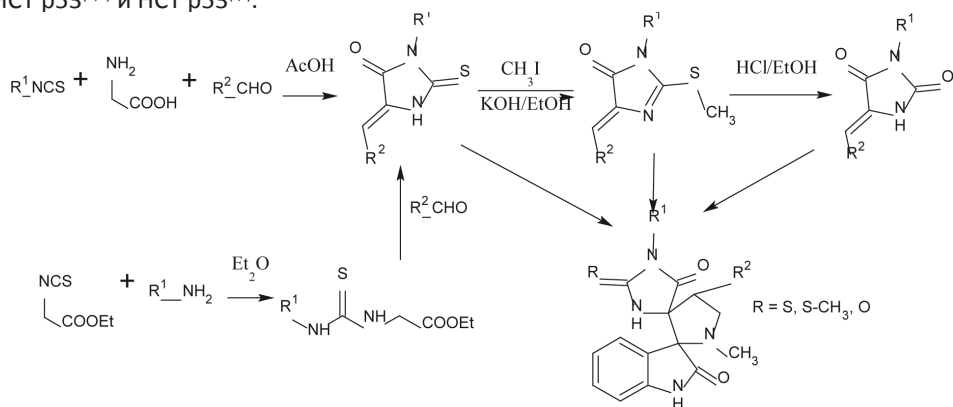
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 14-25-00139.

## СИНТЕЗ ДИСПИРОСОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИНДОЛОНОВ И БИОЛОГИЧЕСКОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ БЕЛОК-БЕЛКОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ P53-MDM2

**Барашкин А.А., Белоглазкина А.А., Кукушкин М.Е., Белоглазкина Е.К.,  
Мажуга А.Г., Зык Н.В.**

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: aleksandr.baraskin@gmail.com

Генетический фактор p53 способен связываться с цепью ДНК в случае её повреждения. На работу p53 может оказать влияние белок MDM2, проводя к образованию раковых клеток. В данной работе разработан метод синтеза соединений-ингибиторов MDM2 на основе диспироиндолинонов<sup>1</sup>. Приводится методика синтеза диспирозоединений исходя из коммерчески доступных реагентов, требуемые соединения получают с высоким выходом и не требуют особых методов очистки. Проведено исследование цитотоксичности полученных препаратов на клеточных линиях PC3, LNCap, НСТ p53<sup>(+/+)</sup> и НСТ p53<sup>(-/-)</sup>.



### Литература

1. He J., Ouyang G., Yuan Z., Tong R., Shi J., Ouyang L. *Molecules*, 2013, **18**, 5142.



## НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 4-(5-НИТРОФУРАН-2-ИЛ)ПИРИМИДИНОВ: СИНТЕЗ И АНТИМИКОБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ

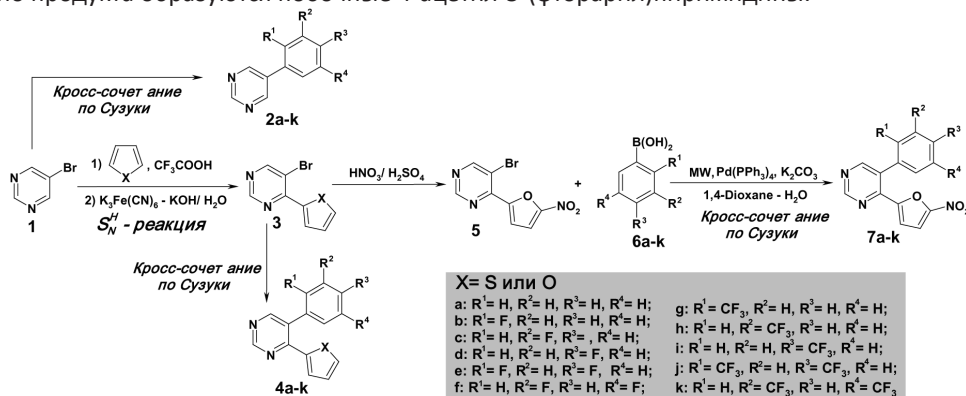
**Баскакова С.А.,<sup>а</sup> Вербицкий Е.В.,<sup>а,б</sup> Кравченко М.А.,<sup>в</sup> Скорняков С.Н.,<sup>в</sup>  
Русинов Г.Л.,<sup>а,б</sup> Чупахин О.Н.,<sup>а,б</sup> Чарушин В.Н.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: Sabaskakova@ios.uran.ru

<sup>б</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19

<sup>в</sup>Уральский научно-исследовательский институт фтизиопульмонологии,  
620039, Екатеринбург, 22 партсъезда, 50

Исследованы особенности синтеза 5-(фторарил)- и 4-(тет)арил-5-(фторарил) замещенных пириимидинов, содержащих атом фтора или CF<sub>3</sub>-группу в положениях C(2), C(3), C(4) и/или C(5) фенильного заместителя. Обнаружено, что при синтезе 4-(5-нитрофуран-2-ил)-5-(фторарил)замещенных пириимидинов в качестве неожиданного продукта образуются побочные 4-ацетил-5-(фторарил)пириимидины.



Изучено влияние положения атома фтора или CF<sub>3</sub>-группы на антимикобактериальную активность *in vitro* в отношении штаммов микобактерий туберкулеза H<sub>37</sub>Rv, *avium*, *terrae* и с множественной лекарственной устойчивостью. Обнаружена прямая зависимость роста противотуберкулезной активности в ряду: 4-незамещенные, 4-(2-тиенил)- и 4-(2-фуранил)замещенные пириимидины, в независимости от заместителя в положении C(5).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 15-13-00077) и Уральского отделения Российской академии наук (Программы 15-21-3-6, 15-21-3-9 и 13-3-019-УМА).

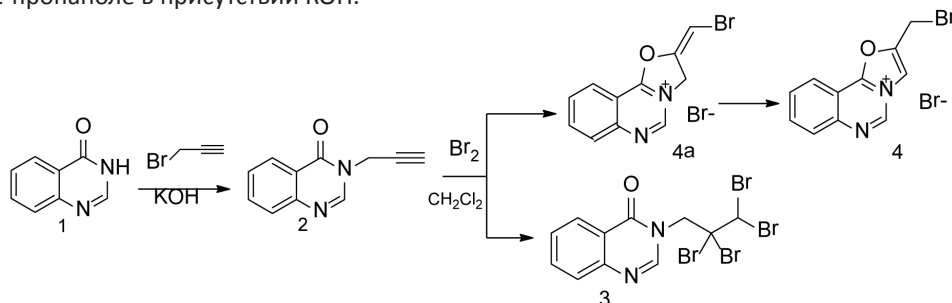
## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-ПРОПАРГИЛХИНАЗОЛИН-4(3H)-ОНА С ГАЛОГЕНАМИ

**Бахтеева Е.И., Ким Д.Г.**

Южно-Уральский государственный университет,  
454080, Челябинск, проспект Ленина, 76, e-mail: evgesheck@mail.ru

Производные хиназолин-4-она (1) проявляют высокую биологическую активность, например, выступают как антидепрессанты и антитромбоцитные агенты<sup>1</sup>.

Ранее было показано, что 3-аллилхинозаолин-4-он реагирует с галогенами с образованием 2,3-дигидро[1,3]оксазоло[3,2-с]хинозаолиновых систем<sup>2</sup>. В настоящей работе нами изучено взаимодействие 3-пропаргилхинозаолин-4-она (2) с галогенами. Соединение 2 было получено взаимодействием хинозаолин-4-она с пропаргилбромидом в 2-пропанол в присутствии KOH.



Нами найдено, что 3-пропаргилхинозаолин-4-он, в отличие от 3-аллилхинозаолин-4-она образует смесь продуктов присоединения одной и двух молекул брома (3) и продукт бромциклизации (4). В спектре ЯМР <sup>1</sup>H продукта присоединения брома 3 сигналы протонов хинозаолинового цикла остаются практически в тех же областях, что в исходном соединении 2. Протон 5-H бромида 4 смещается в более слабое поле на 0.4 м.д., что характерно для галогенциклизации 3-алкилхинозаолинов.

По аналогичной схеме протекает реакция с хлором.

При взаимодействии с иодом тройная связь сохраняется, и образуются комплексы, представляющие собой маслообразные вещества.

### Литература

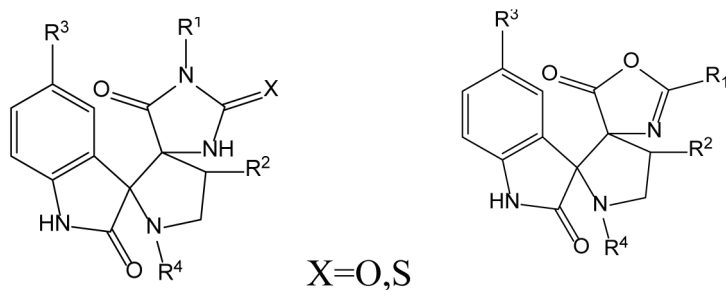
1. Jiang J.B., Dusak B.A., Dexter D.L., Kang G.J. Hamel E. J. *Med. Chem.*, 1990, **33**, 1721.
2. Смолина Е.В., Бондин Е.В., Подкопаева Е.В., Ким Д.Г. *Вестник ЧелГУ. Серия «Химия»*, 2004, **1(3)**, 40.

## ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ ДИСПИРОПРОИЗВОДНЫХ РАЗЛИЧНЫХ N,O-СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ФРАГМЕНТОВ

**Белоглазкина А.А., Кукушкин М.Е., Барашкин А.А., Котовский Г.А.,  
Белоглазкина Е.К., Мажуга А.Г. Зык Н.В.**

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: anastas-beloglaz@mail.ru

Соединения-ингибиторы MDM2, содержащие в своей структуре спироиндолиновое ядро – это относительно новый класс биологически-активных веществ, для которого было доказано, что соединения с данным функциональным ядром способны эффективно блокировать взаимодействие белков P53 и MDM2<sup>1</sup>. В данной работе<sup>2</sup> разработаны синтетические подходы к получению спироиндолинов на основе имидазолонов и оксазолонов, исходя из коммерчески доступных реагентов реакцией 1,3-диплярного циклоприсоединения. Полученные соединения были протестированы на биологическую активность на клеточных линиях PC3, LNCap, HCT p53<sup>(+,+)</sup> и HCT p53<sup>(-, -)</sup> и показана их цитотоксичность в микромолярных концентрациях



### Литература

1. He J., Ouyang G., Yuan Z., Tong R., Shi J., Ouyang L.. A Facile Synthesis of Functionalized Dispirooxindole Derivatives via a Three-Component 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction. *Molecules*, **2013**, 18, 5142.
2. Ivanenkov Y., Vasilevski S., Beloglazkina E., Kukushkin M., Machulkin A., Veselov M., Chufarova N., Vanzcool A., Zyk N., Skvortsov D., Khutorenko A., Rusanov A., Tonevitsky A., Dontsova O., Majouga A. Design, synthesis and biological evaluation of novel potent MDM2/p53 smallmolecule inhibitors. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2015**, 25, 2, 404.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-60166.

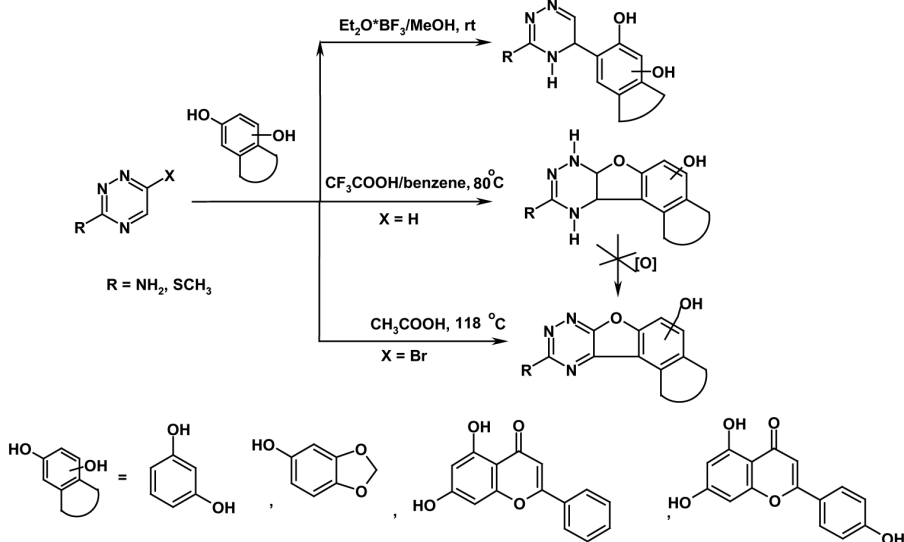
## СИНТЕЗ И АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ 9-ОКСА-1,2,4-ТРИАЗАФЛУОРЕНА

**Березин М.В.,<sup>а</sup> Русинов Г.Л.,<sup>а,б</sup> Иванова А.В.,<sup>а,б</sup> Газизуллина Е.Р.,<sup>а,б</sup> Герасимова Е.Л.,<sup>а,б</sup> Чарушин В.Н.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, 620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: berezin@ios.uran.ru

<sup>б</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: charushin@ios.uran.ru

В продолжение наших работ<sup>1</sup> по исследованию синтетического потенциала 3-*R*-замещенных-1,2,4-триазинов в реакциях нуклеофильного ароматического замещения водорода с производными полифенолов получен ряд азааналогов 9-оксафлуорена.



Для вновь синтезированных соединений исследована антиоксидантная активность потенциометрическим методом<sup>2</sup>.

### Литература

1. Березин М.В., Русинов Г.Л., Чарушин В.Н. С—Н Функционализация 1,2,4-триазинов: окислительный и элиминационный пути ароматизации  $\sigma\text{H}$ -аддуктов// Известия Академии наук. Серия химическая, 2014, № 6, 1359).
2. Brainina Kh.Z., Ivanova A.V., Sharafutdinova E.N., Lozovskaya E.L., Shkarina E.I. "Potentiometry as a method of antioxidant activity investigation" Talanta, 71 (2007), p.13-18.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 14-03-01017 А.

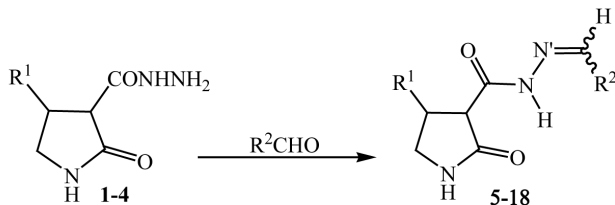
## НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ГИДРАЗИДОВ 2-ПИРРОЛИДОН-3-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

**Берестовицкая В.М., Остроглядов Е.С., Васильева О.С., Городничева Н.В.**

*Российский государственный педагогический университет имени А.И. Герцена, 191186, Санкт-Петербург, набережная р. Мойки, 48, e-mail: kohrgpu@yandex.ru*

Известно, что пирролидоновый цикл является «привилегированной структурой» в составе молекул ноотропных препаратов – рацетамов (пира-цетам, фенотропил и др.)<sup>1,2</sup>. В то же время, представители ряда лекарственных средств (фтивазид, рифампицин, фурагин)<sup>1</sup> содержат иминогруппу - распространённый фрагмент синтетических и природных биологически активных соединений. В связи с этим, синтез перспективных фармакологически активных субстанций, содержащих в своём составе лактамный цикл и иминогруппу, представляет несомненный интерес.

Нами разработаны препаративно удобные способы получения потенциально биологически активных N'-арил(гетарил)иденкарбогидразидов (**5-18**) на основе реакций гидразидов 2-пирролидон-3-карбоновых кислот (**1-4**) с арил(гетарил)альдегидами; их выходы достигают 92 %.



R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**1**), 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**2**), 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**3**), индол-3-ил (**4**); R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**5**), 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**6**), 3-пиридил (**7**), 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**8**); R<sup>1</sup> = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**9**), 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**10**), 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**11**), 3-пиридил (**12**), 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**13**); R<sup>1</sup> = 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**14**), 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**15**), 3-пиридил (**16**), 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**17**); R<sup>1</sup> = индол-3-ил, R<sup>2</sup> = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**18**).

Строение синтезированных соединений (**5-18**), выделенных в виде смеси геометрических изомеров, охарактеризовано методами ИК, ЯМР<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C спектроскопии с привлечением HMQC, HMBC и NOESY-экспериментов.

### Литература

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. - М.: Новая волна, 2012. - 1216с.
2. Берестовицкая В.М., Васильева О.С., Остроглядов Е.С. 2-Пирролидон и его производные. – СПб.: Астерион, 2013. - 192с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания.

## КОНЪЮГАТ ЛЕВОМИЦЕТИНА С ФУЛЛЕРЕНОМ C<sub>60</sub>

**Биглова Ю.Н.,<sup>а</sup> Торосян С.А.,<sup>б</sup> Мустафин А.Г.,<sup>а</sup> Мифтахов М.С.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Башкирский государственный университет,  
450074, Уфа, 3. Валиди, 32, e-mail: bn.yulya@mail.ru

<sup>б</sup>Уфимский институт химии РАН, 450054, Уфа, проспект Октября, 71

Усилия химиков в дизайне и синтезе органофункционализированных производных фуллерена C<sub>60</sub> для медицины, в основном, направлены на создание водорастворимых соединений. Важным при этом представляется получение комплексно- и ковалентно-связанных производных C<sub>60</sub> с используемыми на практике биоактивными молекулами.

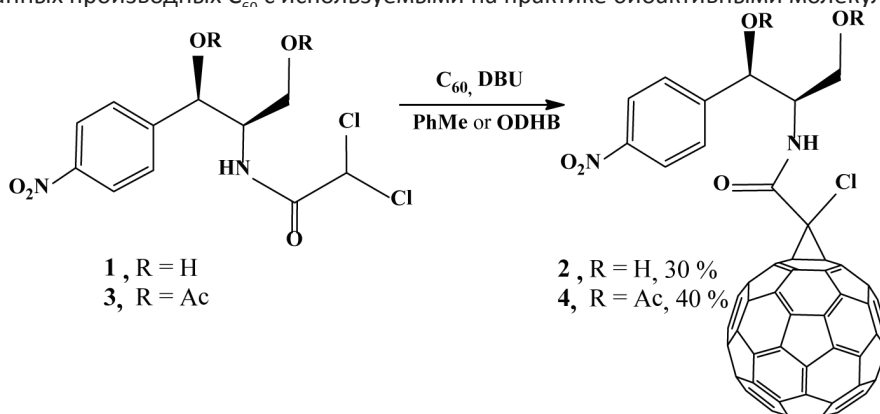


**Схема 1.**

Поэтому в данной работе осуществлен синтез конъюгата широкого спектра действия антибиотика левомицетина с фуллереном C<sub>60</sub> (схема 1). Как видно из структуры, соединение **1** содержит дихлорметиновую функцию CHCl<sub>2</sub>, активную в условиях циклопропанирования C<sub>60</sub> по Бингелю<sup>1,2</sup>. При экспериментальной проверке левомицетин **1** гладко реагировал с фуллереном в растворе *o*-дихлорбензола, содержащем 2-3 эквивалента DBU с образованием аддукта **2**. Последний растворим в технологических растворителях, в том числе и DMSO. В аналогичных условиях, апробирована реакция циклопропанирования фуллерена диацетатом **3**. Синтезированный метанофуллерен **4** растворим в CHCl<sub>3</sub> и PhMe, но растворимость **4** в DMSO несколько хуже, чем у циклоаддукта **2**. В целом же, диацетат **4** и диол **2** рассматриваются как новые потенциальные биоактивные соединения и пролекарства, поскольку *in vivo* ацетаты и амиды легко гидролизуются до спиртов и аминов, соответственно.

### Литература

1. Bingel C. *Chem. Ber.*, 1993, **126**, 1957.
2. Торосян С.А., Гималова Ф.А. и др. *ЖОрХ*, 2012, **48**, 735.

**(*N*-4-ТРЕТ-БУТИЛ-БЕНЗИЛ)-(N-ПИРИДИН-3-ИЛМЕТИЛ)-2-АМИНОТИАЗОЛИНЫ - ИНГИБИТОРЫ ХОЛИНЭСТЕРАЗ И АНТИОКСИДАНТЫ**

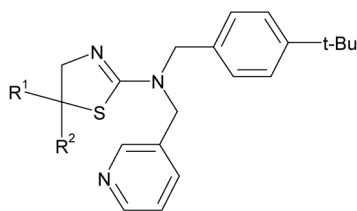
**Болтнева Н.П.,<sup>а</sup> Рудакова Е.В.,<sup>а</sup> Серебрякова О.Г.,<sup>а</sup>  
Трофимова Т.П.,<sup>б</sup> Прошин А.Н.,<sup>а</sup> Махаева Г.Ф.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Институт физиологически активных веществ РАН  
142432, Черноголовка, Северный проезд, 1, e-mail: boltneva@ipac.ac.ru

<sup>б</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3

Перспективным подходом к лечению мультифакторных нейродегенеративных заболеваний является создание полифункциональных препаратов, обладающих одновременно когнитивно-стимулирующими (ингибиторы холинэстераз) и нейропротекторными свойствами.

Синтезирован ряд (*N*-4-трет-бутил-бензил)-(N-пиридин-3-илметил)-2-аминотиазолинов с вариацией заместителей в пятом положении тиазолинового кольца.

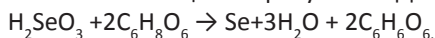


Изучена ингибиторная активность синтезированных соединений в отношении ацетилхолинэстеразы (АХЭ), бутирилхолинэстеразы (БХЭ) и карбоксилэстеразы (КЭ), а также их антиоксидантные свойства в ДФПГ и АБТС-тестах. Установлено, что данные соединения практически не ингибируют АХЭ, а степень ингибирования БХЭ и КЭ зависит от структуры заместителя. Для 2-аминотиазолинов, содержащих йодметильный заместитель, показано наличие радикал-связывающей активности, сопоставимой со стандартным антиоксидантом – аскорбиновой кислотой. Найдено соединение-лидер ( $R^1=H$ ,  $R^2=CH_2I$ ), сочетающее в себе антиоксидантные свойства и способность эффективно ингибировать БХЭ, обладая при этом оптимальным эстеразным профилем. Результаты показывают, что (*N*-4-трет-бутил-бензил)-(N-пиридин-3-илметил)-2-аминотиазолины представляют собой новый перспективный класс соединений, которые могут быть использованы для создания полифункциональных препаратов для лечения нейродегенеративных заболеваний.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект 14-03-01063.

**НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ДАУНОМИЦИНА, НАНОЧАСТИЦ  
СЕЛЕНА И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА****Боровикова Л.Н.,<sup>а</sup> Киппер А.И.,<sup>а</sup> Титова А.В.,<sup>а,б</sup> Писарев О.А.<sup>а,б</sup>**<sup>а</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
199004, Санкт-Петербург, Большой проспект В.О., 31<sup>б</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
194021, Санкт-Петербург, Новороссийская, 50, e-mail: diadora3@mail.ru

С целью снижения кардиотоксичности противоопухолевых антибиотиков синтезированы наноконпозиты дауномицина (ДМ) с биологически активным полимером поливинилпирролидоном (ПВП) и наночастицами селена (Se). Разработаны два способа синтеза наночастиц Se в присутствии ДМ и ПВП согласно реакции:



Способ 1 – наночастицы Se предварительно стабилизировались ПВП при последующем введении ДМ. Способ 2 – реакция осуществлялась в присутствии предварительно сформировавшегося комплекса ДМ с ПВП. Концентрации компонентов составляли  $C_{\text{ДМ}} = 0.005$  мг/мл,  $C_{\text{Se}} = 0.001\text{--}0.0075$  мг/мл,  $C_{\text{ПВП}} = 1$  мг/мл. Спектральные характеристики наноконпозитов отличались в зависимости от способа синтеза. Положение максимумов поглощения ДМ сохранялось, однако абсолютные значения величины оптической плотности максимумов поглощения отличались. Максимальные различия в УФ области спектра указывали на то, что ДМ взаимодействовал с Se и ПВП преимущественно по агликону ДМ. Методами статического и динамического светорассеяния были получены значения гидродинамических радиусов ( $R_h$ ) и среднеквадратичных радиусов инерции ( $R_g$ ). Результаты исследования показали, что при синтезе способом 1 размеры образующегося тройного наноконпозита ( $R_h = 49\text{--}57$  нм,  $R_g = 38\text{--}54$  нм в зависимости от  $C_{\text{Se}}$ ) практически совпадали с размерами комплексов Se+ПВП. Структурный параметр  $\rho = R_g/R_h$  находился в диапазоне от 1 до 0.78, что свидетельствовало об уплотнении наноконпозита с ростом  $C_{\text{Se}}$ . При способе 2 формировались наноконпозиты с другими размерными характеристиками в зависимости от  $C_{\text{Se}}$ :  $R_h = 57\text{--}66$  нм,  $R_g = 33\text{--}42$  нм. Зависимость структурного параметра  $\rho$  от  $C_{\text{Se}}$  имела максимум при  $C_{\text{Se}} = 0.004$  мг/мл, что свидетельствовало о формировании двух типов структур – более рыхлых при  $C_{\text{Se}} = 0.004$  мг/мл и более плотных при других использовавшихся  $C_{\text{Se}}$ .



## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МАРГАНЦА(II) С ДИФОСФОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРНЫХ И ДИФИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Бурилова Е.А., Насирова З.А., Амиров Р.Р., Зиятдинова А.Б., Журавлева Ю.И.**

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, химический Институт им.  
А.М. Бутлерова, 420008, Казань, Кремлевская, 18, e-mail:burilovajen07@mail.ru*

В настоящее время в медицине для усиления контрастности изображений магнитно-резонансной томографии (МРТ) часто применяют контрастные агенты (КА). В качестве КА, предназначенных для визуализации патологии печени и поджелудочной железы, используют комплексы  $Mn(II)$ -дипиридоксальдифосфата (Тесласкан). Диагностические характеристики этих комплексов, как правило, превосходят таковые для неспецифических комплексов  $Gd(III)$ . Ранее нами было обнаружено, что в растворах полиизиленимина (ПЭИ) марганец(II) образует с рядом комплексонов (ДТПА, ЭДТА, ОЭДФК) высокорелаксивные соединения, которые можно рассматривать в качестве моделей новых МРТ-контрастных агентов. Эти системы содержат наноразмерные ассоциаты, которые на порядок превосходят коммерческие аналоги по параметру релаксационная эффективность. Однако входящий в их состав ПЭИ с ММ выше 25000 является токсичным. С целью создания нетоксичных систем без потери высоких значений релаксационной эффективности в физиологических средах, необходимо изменить состав композиций.

В связи с этим, особый интерес представляют нетоксичные мультифункциональные лиганды, сочетающие в себе свойства комплексообразователей и поверхностно-активных веществ, способных к агрегации. В качестве подобных систем выбраны солевые структуры на основе нетоксичных соединений: тетрадиэтиламинотетракаликс(4)резорцина (АМК) и различных альфа-функционально замещенных дифосфоновых кислот (ДФК)

В докладе представлены результаты исследования композиций  $Mn(II)$ -ДФК (АМК, АМК-ДФК) методом ЯМР-релаксации в воде и растворах бычьего сывороточного альбумина (БСА). В физиологической области pH в среде БСА сохраняются высокие значения релаксивности, что указывает на перспективность использования данных систем в медицинской диагностике.

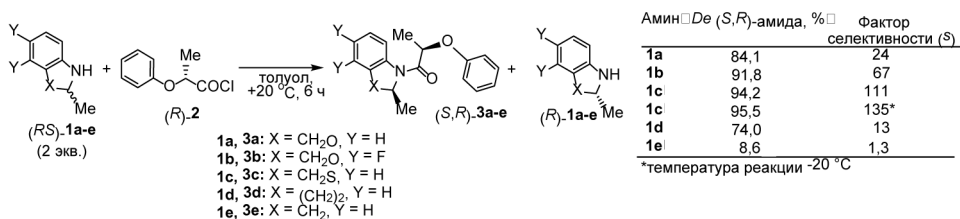
Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения проектной части государственного задания в сфере научной деятельности.

## ХЛОРАНГИДРИД (R)-2-ФЕНОКСИПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ В КИНЕТИЧЕСКОМ РАЗДЕЛЕНИИ РАЦЕМИЧЕСКИХ АМИНОВ

Вакаров С.А., Груздев Д.А., Левит Г.Л., Краснов В.П.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: savakarov@ios.uran.ru

Кинетическое разделение (КР) рацемических аминов в результате ацилирования<sup>1</sup> является одним из важнейших современных подходов к получению оптически чистых аминов - синтетических предшественников и структурных фрагментов биологически активных соединений, например, производных пурина, проявляющих противовирусную активность. Ранее мы показали, что хлорангидриды хиральных 2-феноксикислот реагируют с рацемическими 3-метилбензоксазинами **1a,b** с высокой стерео-селективностью<sup>2</sup>, и разработали метод получения энантио чистого (R)-2-феноксипропионилхлорида ((R)-**2**).



В настоящей работе исследовано КР рацемических аминов **1a-e** реагентом (R)-**2**. Ацилирование рацемических аминов (мольное соотношение **1-2** 2:1, толуол, начальная концентрация амина 0,1 М) приводило к диастереомерно обогащенным (S,R)-амидам **3a-e** и непрореагировавшим энантиомерно обогащенным (R)-аминам. Диастереомерный избыток (de) амидов определяли методом ГЖХ, энантиомерный избыток (ee) аминов – методом хиральной ВЭЖХ. Наибольшая стереоселективность наблюдалась в КР амина (RS)-**1c** (s 111 при +20 °C, s 135 при -20 °C), а КР амина **1e** оказалось неэффективным (s 1,3). Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования хлорангидрида (R)-**2** в качестве хирального разделяющего агента.

### Литература

- Krasnov V.P., Gruzdev D.A., Levit G.L. *Eur. J. Org. Chem.*, 2012, **8**, 1471.
- Vakarov S.A., Gruzdev D.A., Sadretdinova L.Sh., Chulakov E.N., Pervova M.G., Ezhikova M.A., Kodess M.I., Levit G.L. Krasnov V.P. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2015, **26**, 312.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант 14-13-01077.

## **МЕХАНИЗМЫ РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИАКРИЛАДМИДНЫХ ГЕЛЕЙ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА АКТИВНОСТЬ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ БЕЛКОВ**

**Валуев И.Л., Ванчугова Л.В., Гундарева В.В., Валуев Л.И.**

*Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 29, e-mail: ivaluev@ips.ac.ru*

Интерес к полимерным гидрогелям с иммобилизованными белками обусловлен их уникальными возможностями в решении ряда прикладных задач медицины и биотехнологии. Основной метод получения гидрогелей – сополимеризация гидрофильного мономера и бифункционального сшивателя. Параметры структуры гидрогеля обычно регулируют изменением суммарной концентрации мономеров или соотношения мономер : сшиватель. При этом характер распределения пор по размерам практически не изменяется и оно остается достаточно широким, что в значительной степени ограничивает биомедицинское применение гидрогелей.

Целью работы является выяснение причины широкого распределения пор по размерам, изучение зависимости структурных параметров гидрогеля от способа его получения, а также исследование влияния размеров пор гидрогеля на активность иммобилизованного в нем белка.

Были получены 3 типа гидрогелей: гидрогели синтезировали радикальной сополимеризацией акриламида и N,N-метиленабисакриламида; сополимеризацией мономеров в присутствии передатчика цепи и сополимеризацией мономеров по механизму псевдоживой полимеризации. Переход от первого к третьему типу гидрогелей характеризовался уменьшением  $M_w/M_n$  полимерных цепей, образующихся на начальной стадии полимеризации, от 2.0 до 1.1. Это приводило к увеличению количества пор небольшого размера и сокращения количества больших макропор.

При синтезе гидрогелей с иммобилизованными белками (протеолиические ферменты и их ингибиторы) было установлено, что максимальной активностью обладают белки, иммобилизованные на стадии формирования гидрогеля в присутствии соединений, ограничивающих рост полимерных цепей, то есть, иммобилизованные в объеме гидрогелей мелкопористой структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-08-02105.

## МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ, КОНФОРМАЦИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И АКТИВНОСТЬ ФЕРМЕНТА ПИРОФОСФАТАЗЫ, ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА НАНОАЛМАЗЕ

**Валуева А.В.,<sup>а</sup> Яковлев Р.Ю.,<sup>а</sup> Родина Е.В.,<sup>б</sup> Леонидов Н.Б.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Рязанский государственный медицинский университет им. акад. И.П. Павлова,  
390026, Рязань, Высоковольтная, 9, e-mail: anastacia.lithium90@gmail.com

<sup>б</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3

В настоящее время эффективной терапии болезни отложения в суставах солей пирофосфата кальция (пирофосфатной артропатии – псевдоподагры) не существует. Введение в организм или непосредственно в сустав экзогенного фермента неорганическая пирофосфатаза (РРаз), который гидролизует пирофосфат до фосфата, могло бы стать возможным решением этой проблемы, однако в физиологических условиях РРаз быстро инактивируется. С целью повышения стабильности РРазы предложена её иммобилизация на биосовместимом и нетоксичном углеродном материале – детонационном наноалмазе (ДНА). В работе изучено влияние характера межмолекулярного взаимодействия РРазы и ДНА, а также конформационной подвижности иммобилизованной РРазы на ферментативную активность получаемых гибридных систем.

Влияние межмолекулярного взаимодействия между ДНА и РРазой на активность РРазы оценивали путем адсорбции фермента на ДНА с разной химией поверхности. Для этого были получены и охарактеризованы (ИКС, ДРС, РФЭС) ДНА с функционализированной поверхностью:  $-\text{COOH}$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ , 120°C, 24 ч),  $-\text{H}$  ( $\text{H}_2$ , 800°C, 5 ч),  $-\text{NH}_2$  ( $\text{NH}_3$ , 450 °C, 4 ч), а также получены их устойчивые гидрозоли.

Влияние конформационной подвижности иммобилизованной на ДНА РРазы на ее активность оценивали после её ковалентной прививки на ДНА- $\text{NH}_2$  и ДНА с привитым линкером - гексаметилендиамином (ДНА- $\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ ). Обнаружено, что наибольшую активность сохранили образцы РРазы, сорбированной на ДНА-Н и ДНА- $\text{COOH}$  (86% от активности нативного фермента), тогда как образцы сорбированной на ДНА- $\text{NH}_2$  РРазы показали самую низкую активность (около 39%). Выявлено, что при ковалентной иммобилизации РРазы на ДНА- $\text{NH}_2$  сохранялось до 65% активности фермента, а при иммобилизации на ДНА- $\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  – до 95%.

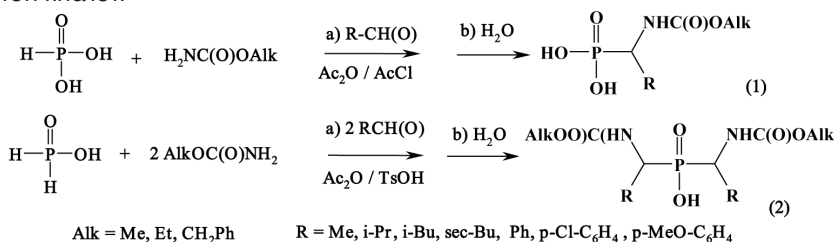
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ: проекты 13-08-00647 и 14-03-00423.

## ОДИНАРНОЕ, ДВОЙНОЕ И ЦИКЛИЧЕСКОЕ АМИДОАЛКИЛИРОВАНИЕ ГИДРОФОСФОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Винюков А.В., Дмитриев М.Э., Рагулин В.В.

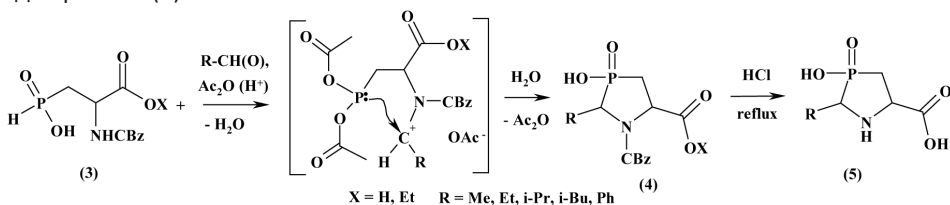
Институт физиологически активных веществ РАН,  
142432, Черноголовка, Северный проезд, 1, e-mail: acca\_88@mail.ru

Амидная версия реакции Кабачника-Филдса<sup>1</sup> - короткий путь к синтезу фосфоизостеров природных аминокислот<sup>2-4</sup>. В этой связи представляет интерес амидоалкилирование наиболее простых гидрофосфорных соединений – фосфористой и гипофосфористой кислот.



Мягкие условия синтеза позволяют сохранить защитную функцию на атоме азота и получить N-алкилоксикарбонил-α-аминофосфиновые кислоты (1) и бис(N-алкилоксикарбонил-α-амино)фосфиновые кислоты (2) симметричного строения, строительные блоки для пептидного синтеза.

Генерирование *in situ* электрофильного и нуклеофильного реакционных центров в одной молекуле посредством совмещения гидрофосфорной и амидной функций в молекуле (3) и введение в реакционную сферу карбонильной компоненты обеспечивают протекание внутримолекулярной реакции Арбузова с образованием N-Cbz-защищенных P,N-гетероциклических соединений (4), гидролиз которых приводит к α-аминофосфиновым α-аминокарбоновым кислотам - фосфоизостерам аминокислот ряда пролина (5).



### Литература

1. Oleksyszyn J. *et al. Synthesis*. 1978. N6. P.479-481.
2. Dmitriev M.E., Ragulin V.V. *Tetrahedron Lett.* 2010.V.51. N19. P.2613-2616.
3. Dmitriev M.E., Ragulin V.V. *Tetrahedron Lett.* 2012. V.53. N13. P.1634-1636.
4. Винюков А.В., Дмитриев М.Э., Рагулин В.В. *ЖОХ*. 2015. Т.85. Вып. 2. С.192-195.

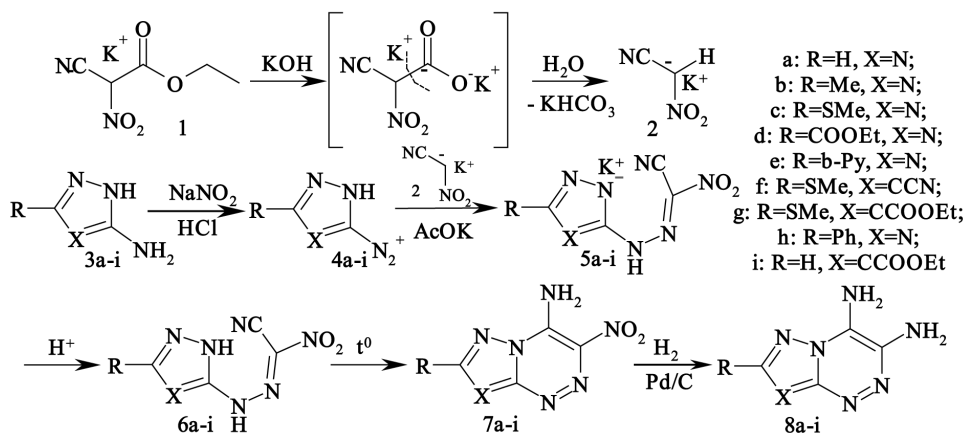
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-06062.

## НИТРОАЦЕТОНИТРИЛ - ИНТЕРМЕДИАТ ДЛЯ СИНТЕЗА ДИАМИНОАЗОЛО[5,1-С][1,2,4]ТРИАЗИНОВ

**Воинков Е.К., Уломский Е.Н., Федотов В.В., Дрокин Р.А., Русинов В.Л.**

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.  
Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: voinkov-egor@mail.ru.

Нитроацетонитрил, молекуле которого присутствуют две электроноакцепторные группы, является весьма полезным синтетическим эквивалентом для синтеза гетероциклов триазинового ряда. Однако по той же причине он является термодинамически нестабильным соединением, что создает трудности в его получении и использовании. Нами была получена калиевая соль нитроацетонитрила (**2**) новым простым и безопасным способом в качестве альтернативного промежуточного соединения для синтеза 6,7-диаминоазоло[5,1-с][1,2,4]триазинов. Такие соединения могут проявлять биологическую активность вследствие структурной аналогии с природными пуринами, а также могут быть использованы для дальнейших превращений.



Щелочным разложением калиевой соли нитроциануксусного эфира (**1**) была получена калиевая соль нитроацетонитрила (**2**), используемая в реакции азосочетания для синтеза 6-нитроазоло[5,1-с][1,2,4]триазин-7-аминов (**7**). Полученные нитро-амино-азолотриазины были превращены в целевые диаминоазолотриазины восстановлением водородом на палладиевом катализаторе.

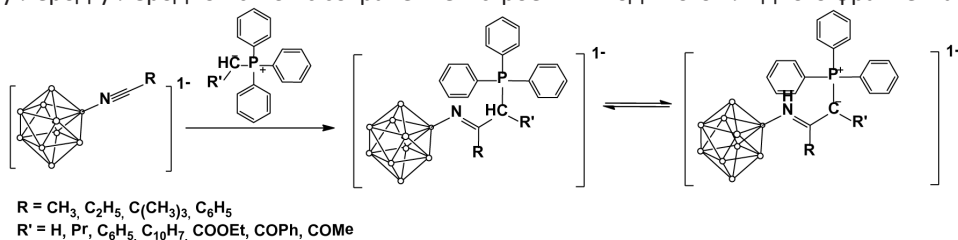
Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-01301.

## РЕАКЦИЯ ИМИНОАЦИЛИРОВАНИЯ ИЛИДОВ ФОСФОРА – НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БОРСОДЕРЖАЩИХ БИОНЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ.

Воинова В.В., Жданов А.П., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: zhdanov@igic.ras.ru

Работа была посвящена изучению взаимодействия нитрильных производных *клозо*-декаборатного аниона с нестабилизированными и стабилизированными илидами фосфора. Обнаружено, что процесс присоединения илидов фосфора к анионам  $[2-B_{10}H_9NCR]^-$  ( $R = Me, Et, ^iBu, Ph$ ) протекает в мягких условиях (перемешивание при комнатной температуре в течение 4 часов) и с высокими выходами. Данные мультитонной спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии указывают на образование новой углерод-углеродной связи с сохранением строения вводимого илидного фрагмента:



Была изучена биологическая активность некоторых из синтезированных *клозо*-боратов. Установлено, что продукты присоединения илидов фосфора обладают довольно низкой цитотоксичностью (методом МТТ на клеточных линиях НЕК293Т) и способны образовывать комплексы с транспортными белками (методом флуоресцентной спектроскопии была исследована способность полученных производных к образованию конъюгатов с транспортными белками на примере бычьего сывороточного альбумина BSA). Полученные данные позволяют рассматривать предложенные методы функционализации *клозо*-декаборатного аниона в качестве перспективных для целей создания веществ для  $^{10}B$ -НЗТ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 16-33-60182 мол\_а\_дк, 16-03-01039 а, 14-03-00864 а и Совета по грантам Президента Российской Федерации, проект МК-4654.2016.3.

## НОВЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ФОРМЫ ПРОИЗВОДНОГО 1,2,4-ТИАДИАЗОЛА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ С $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

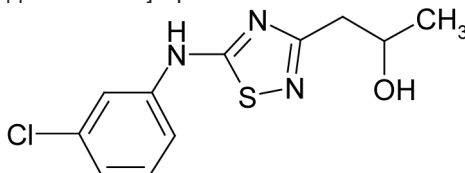
**Волкова Т.В.,<sup>а</sup> Числов М.В.,<sup>а</sup> Силуков О.И.,<sup>а</sup> Брусникина М.А.,<sup>а</sup> Чибунова Е.С.,<sup>а</sup>  
Прошин А.Н.,<sup>б</sup> Терехова И.В.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,  
153045, Иваново, Академическая, 1, e-mail: ivt@isc-ras.ru

<sup>б</sup>Институт физиологически активных веществ РАН,  
142432, Черноголовка, Северный проезд, 1

Производные 1,2,4-тиадиазола зарекомендовали себя как препараты нейропротекторного действия, которые могут быть предложены для терапии некоторых форм деменции. Плохая растворимость большинства 1,2,4-тиадиазолов в водных средах и, как следствие, их низкая биодоступность могут значительно снизить проявляемую фармакологическую активность. В данной работе предлагается разработка новых водорастворимых лекарственных композиций на основе комплексов включения с циклодекстринами.

На примере комплексов  $\beta$ -циклодекстрина с синтезированным 1-[(5-3-хлор-фениламино)-1,2,4-тиадиазол-3-ил]-пропан-2-олом



показана возможность создания новых лекарственных форм, обладающих улучшенными свойствами. Установлено, что растворимость рассматриваемого производного 1,2,4-тиадиазола в водной среде (фосфатный буфер pH=7.4) существенно повышается в результате образования 1:1 комплексов включения с  $\beta$ -циклодекстрином. Комплексы включения в твердом состоянии были получены методами лиофилизации и перемола и затем охарактеризованы с привлечением ИК-спектроскопии, РФА и ДСК. Исследование кинетики растворения таблетированных лекарственных форм в фосфатном буферном растворе (pH=7.4) показало, что скорость растворения 1-[(5-3-хлор-фениламино)-1,2,4-тиадиазол-3-ил]-пропан-2-ола, капсулированного  $\beta$ -циклодекстрином, существенно возрастает по сравнению с препаратом, находящимся в чистом виде.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 15-13-10017.



## КОНСЕНСУСНЫЙ ПОИСК ИНГИБИТОРОВ РЕАКЦИИ МАЙЯРА В РЯДУ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА

**Ворфоломеева В.В.,<sup>а</sup> Васильев П.М.,<sup>а</sup> Кузнецова В. А.,<sup>а</sup> Ковалева А.И.,<sup>а</sup> Бутов Г.М.,<sup>б</sup>  
Бурмистров В.В.,<sup>б</sup> Попов О.А.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Волгоградский государственный медицинский университет,  
400131, Волгоград, пл. Павших борцов, 1, e-mail: fvpi@yandex.ru

<sup>б</sup>Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ,  
404121, Волжский, Энгельса, 42а

Неферментативное гликирование белков приводит к тяжелым осложнениям при сахарном диабете<sup>1</sup>, поэтому поиск ингибиторов реакции Майяра является перспективным направлением создания нового типа антидиабетических препаратов.

Был проведен виртуальный скрининг фокусированной библиотеки из 225 структур гетероциклических производных адамантана на ингибирование реакции Майяра. Оценка активности проводилась на основе консенсуса трёх прогнозных оценок, полученных с использованием системы PASS<sup>2</sup>, метода сходства к эталонам ИТ «Микрокосм»<sup>3</sup> и метода квантово-химического QSAR-моделирования<sup>4</sup>. Для экспериментального изучения отобрано 12 соединений, имеющих консенсус прогнозных оценок первого или второго порядка. Антигликирующую активность веществ изучали *in vitro* в концентрации 10<sup>-4</sup>М по методике<sup>5</sup>. Из 12 перспективных по прогнозу соединений 11 оказались активными. Из них 4 сопоставимы по активности с препаратом сравнения аминугуанидином, а 7 превышали его по активности.

Следовательно, точность консенсусного поиска *in silico* в ряду гетероциклических производных адамантана веществ с антигликирующей активностью составила 91,7 %. Найдены 7 веществ, превышающих по активности аминугуанидин.

### Литература

1. Ансари Н.А., Рашид З. *Биомедицинская химия*, 2010, **56(2)**, 168.
2. Филимонов Д.А., Поройков В.В. *Российский химический журнал*, 2006, **50(2)**, 66.
3. Васильев П.М., Кочетков А.Н. *Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2011618547 РФ*, 2011.
4. Васильев П.М., Спасов А.А., Кузнецова В.А. и др. *XXII Российский Национальный конгресс «Человек и лекарство»*, 2015, Москва, 184.
5. Jedsadayammata A. *Naresuan University Journal*, 2005, **13(2)**, 35.

Исследование выполнено в ВолгГМУ за счет гранта РНФ, проект 14-25-00139.

## БИОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ СЫВОРОТКИ КРОВИ У ПАЦИЕНТОВ С ФОСФАТ ДИАБЕТОМ

**Выхованец Е.П., Лунева С.Н., Рахматулина А.А.**

*ФГБУ "РНЦ "Восстановительная травматология и ортопедия"  
им. акад. Г.А. Илизарова" Минздрава России, 640014, Курган, М.Ульяновой, 6,  
e-mail: vykhovanets.eva@mail.ru*

**Цель исследования:** проанализировать некоторые биохимические показатели сыворотки крови больных фосфат диабетом на этапах ортопедического лечения.

**Материалы и методы.** Работа основана на анализе биохимических показателей сыворотки крови 25 пациентов с фосфат диабетом находящихся на стационарном лечении. Из них 14 (56%) пациентов женского пола в возрасте от 6 до 16 лет и 11(44%) пациентов мужского пола в возрасте от 6 до 15 лет. Исследованы биохимические показатели: калий, натрий, кальций, хлориды, фосфаты, щелочная и кислая фосфатаза. Забор венозной крови у пациентов осуществляли на этапах: до операции, на 30, 60, 90 сутки после операции.

**Результаты.** В результате проведенного исследования было выявлено, что концентрация хлоридов, калия, кальция и натрия оставалась в пределах нормальных значений на всех этапах хирургического лечения по Илизарову. Концентрация фосфатов на всех этапах ортопедического лечения росла. Концентрация магния вплоть до 60-х суток уменьшалась, но к 90-м суткам увеличивалась, оставаясь, однако ниже нормальных значений. Активность кислой фосфаты вплоть до 60-х суток после операции уменьшалась, а к 90-м суткам резко возрастала. Активность щелочной фосфатазы до 60-х суток росла, а к 90-м суткам возвращалась к нормальным значениям.

**Заключение.** Таким образом, удалось установить, что на этапах хирургического лечения по Илизарову концентрация основных электролитов участвующих в поддержании кислотно-щелочного баланса остаются в пределах нормы. Концентрация фосфата неорганического в сыворотке крови увеличилась, очевидно, вследствие резорбции костной ткани, в это время активность кислой фосфатазы росла, а активность щелочной фосфатазы падала. Но уже к 90-м суткам происходило завершение фазы посттравматической перестройки костной ткани, и активность щелочной фосфатазы росла, а кислая начинала уменьшаться. Это подтверждалось значением индекса фосфатаз.

## МОДИФИКАЦИЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА ФОСЕНАЗИД ТИОСЕМИКАРБАЗИДНЫМ ФРАГМЕНТОМ

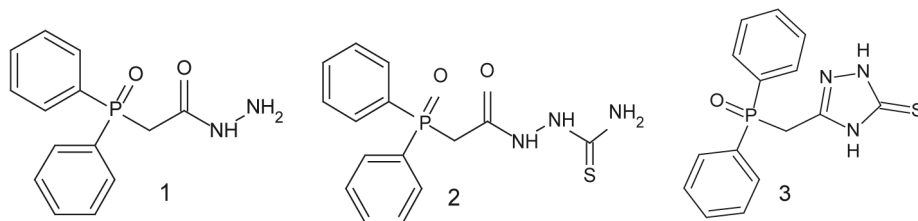
Гаврилова Е.Л.,<sup>а</sup> Крутов И.А.,<sup>а</sup> Бурангулова Р.Н.,<sup>а</sup> Губайдуллин А.Т.,<sup>б</sup>  
Семина И.И.,<sup>в</sup> Синяшин О.Г.<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
420015, Казань, Карла Маркса, 68, e-mail: gavrilovalena@mail.ru

<sup>б</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН,  
420088, Казань, акад. Арбузова, 8

<sup>в</sup>Казанский государственный медицинский университет,  
420012, Казань, Бутлерова, 49

Модификация структуры известных биологически активных веществ – лекарственных средств, по-прежнему является одним из основных подходов к созданию новых лекарственных средств. Цель данной работы – модификация лекарственного препарата Фосеназид (гидразид дифенилфосфорилюксусной кислоты) **1**, рекомендованного для лечения нервно-психических заболеваний и алкоголизма<sup>1</sup>, путем введения в его структуру таких фармакофорных фрагментов как тиосемикарбазидный **2** и триазолтиольный **3**. Известно, что как тиосемикарбазиды, так и триазолсодержащие системы проявляют широкий спектр биологической активности<sup>2-5</sup>



Исследование соединений **2** и **3** комплексом физико-химических методов, в том числе РСА позволило подтвердить их предполагаемую структуру.

Наличие фрагмента NC(S)N в молекуле триазолтиона **3** позволяет дальнейшую модификацию его структуры по двум нуклеофильным центрам: экзоциклическому S и эндоциклическому N атомам.

### Литература

1. Тарасова Р.И., Москва В.В. *Журн. общ. химии*, 1997, **67**, 1483.
2. Sun, X. W.; Liang, H. T., et al. *Indian J. Chem., Sect B*, 1999, **38**, 679.
3. Holla, B.S.; Gonsalves, R., et al. *Eur. J. Med. Chem.*, 2000, **35**, 267.
4. Tozkoparan, B.; Küpeli, E., et al. *Bioorg. Med. Chem.*, 2007, **15**, 1808.
5. Güzeldemirci, N. U.; Küçükbasmaç, Ö. *Eur. J. Med. Chem.*, 2010, **45**, 63.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 14-23-00073.

## СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КЕТОАЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАЛИКС[4]АРЕНА

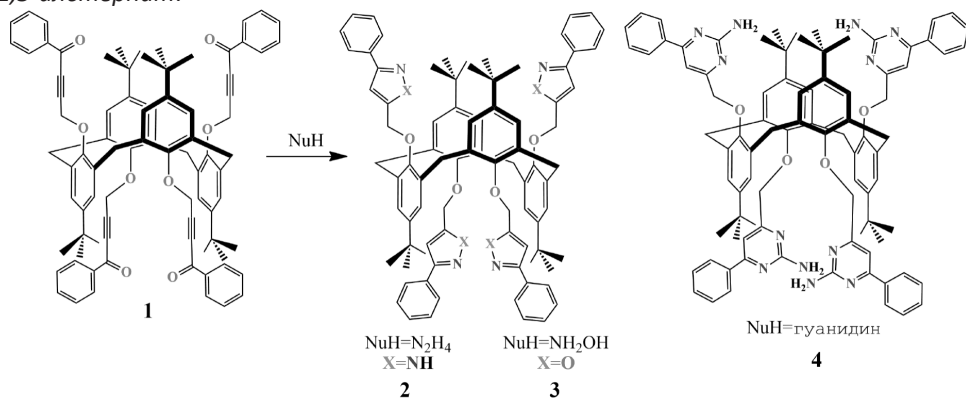
Галиева Ф.Б.,<sup>а</sup> Муравьев А.А.,<sup>б</sup> Катаева О.Н.,<sup>а,б</sup> Соловьева С.Е.,<sup>б</sup>  
Антипин И.С.,<sup>а,б</sup> Коновалов А.И.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, химический Институт им. А.М.Бутлерова, 420008, Казань, Кремлевская, 18, e-mail: kleo-w@mail.ru

<sup>б</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088, Казань, акад. Арбузова, 8

В последнее время особое внимание уделено получению кетоацетиленов благодаря их большому потенциалу для создания гетероциклических соединений с высокой биологической активностью. В частности, подобная активированная сопряженная система позволяет осуществить нуклеофильное присоединение с азотосодержащими нуклеофилами с образованием изоксазольных, пиразольных и пиримидиновых фрагментов. При этом введение кетоацетиленовых групп в платформу каликсарена **1** позволяет создать в одной молекуле сразу несколько реакционных центров.

В работе представлены синтез и характеристика пиразольных **2**, изоксазольных **3** и пиримидиновых **4** производных каликс[4]арена в стереоизомерных формах конус и 1,3-альтернат.



Для определения структуры и чистоты полученных соединений использовались методы: РСА, масс-спектрометрия MALDI, РФА, ИК-, одно- и двумерная ЯМР-спектроскопия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-53-61021-Египет\_а.

## ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ТВЕРДЫХ ДИСПЕРСИЙ ФЕНАЦЕТИНА

**Герасимов А.В., Зиганшин М.А., Климовицкий А.Е., Ракипов И.Т., Усманова Л.С.**

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
420008, Казань, Кремлевская, 18, e-mail: alexander.gerasimov@kpfu.ru*

При пероральном применении лекарственных препаратов одной из стадий, определяющих биодоступность, является их растворение в воде. Гидрофобные лекарственные препараты ограниченно растворяются в водных средах, что приводит к значительному уменьшению эффективности их действия. Использование в составе лекарственных форм твердых дисперсий таких препаратов позволяет значительно повысить их растворимость.

Образование прочных межмолекулярных контактов полимерной матрицы с лекарственным препаратом может способствовать повышению его растворимости. В связи с этим информация об энергиях взаимодействия гидрофобных лекарственных препаратов с полимерами позволяет проводить оптимальный выбор полимерной матрицы для получения высокоэффективных лекарственных препаратов на основе твердых дисперсий.

В настоящей работе методом калориметрии растворения определены энергии межмолекулярных взаимодействий полиэтиленгликолей и Pluronic F127 с модельным гидрофобным лекарственным препаратом – фенацетином. На основании данных по растворимости рассчитаны термодинамические параметры процесса растворения. Установлено монотонное увеличение числа свободных молекул фенацетина при уменьшении его содержания в изученных композитах. Показано, что оптимальным солюбилизирующим агентом является полиэтиленгликоль с молекулярной массой 1305-1595.

## КОНЬЮГАТЫ ПРИРОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ С УРАЦИЛАМИ

Гимадиева А.Р.,<sup>а</sup> Хазимуллина Ю.З.,<sup>б</sup> Хайруллина В.Р.,<sup>в</sup>  
Абдрахманов И.Б.,<sup>а,б</sup> Мустафин А.Г.<sup>а,в</sup>

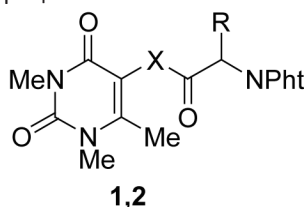
<sup>а</sup>Уфимский институт химии РАН, 450054,

Уфа, проспект Октября, 71, e-mail:chemhet@anrb.ru

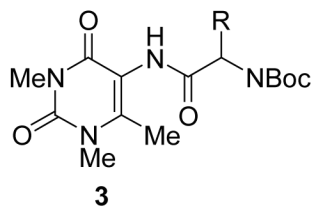
<sup>б</sup>Башкирский государственный аграрный университет,  
450001, Уфа, 50-летия Октября, 34

<sup>в</sup>Башкирский государственный университет, 450074, Уфа, 3. Валиди, 32

Известно, что производные урацила обладают широким спектром фармакологической активности и низкой токсичностью, в связи с чем привлекают внимание химиков-синтетиков и фармакологов. Ранее нами был получен ряд 5-аминопроизводных урацила, ациклонуклеозидов и др. Некоторые соединения проявили высокую антиоксидантную активность в условиях *in vitro* и *in vivo*<sup>1-3</sup>. В продолжение исследований нами получены конъюгаты природных аминокислот с 5-амино- и 5-гидрокси-1,3,6-триметилурацилом:



1,2



3

X = O (1), NH (2)

R<sub>1</sub> = H (a), Me (b), i-Pr (c), n-Bu (d), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SMc (e)

Молекулярным докингом урацилов **2a-e** в активный центр циклооксигеназы-2 (ЦОГ-2) оценена их противовоспалительная активность. Анализ результатов докинга показал, что соединения **2a,b** имеют хорошие значения энергии связывания и могут являться ингибиторами ЦОГ-2.

### Литература

1. Якупова Л.Р., Иванова А.В., Сафиуллин Р.Л., Гимадиева А.Р., Чернышенко Ю.Н., Мустафин А.Г., Абдрахманов И.Б. *Известия РАН. Сер. хим.*, 2010, **3**, 507.
2. Чернышенко Ю.Н., Мустафин А.Г., Гимадиева А.Р., Абдрахманов И.Б., Герчиков А.Я., Сафарова И.В. *Хим.-фарм. журнал*, 2010, **3**, 14.
3. Гимадиева А.Р., Мышкин В.А., Мустафин А.Г., Чернышенко Ю.Н., Фаттахов А.Х., Абдрахманов И.Б., Толстиков Г.А. *Доклады АН*, 2013, **4**, 484.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-04-97035 и проекта 4.299.2014/К, исполняемого в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 14-34-00017.

## ФАРМАКОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭТАНОЛА

Горбунов А.М.,<sup>а</sup> Ильенко В.А.,<sup>б</sup> Владимирова Е.С.<sup>с</sup><sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: socolova@phychе.ac.ru<sup>б</sup>Российский онкологический научный центр им. Н.Н. Блохина,  
115478, Москва, Каширское шоссе, 24<sup>с</sup>НИИ скорой помощи им. Н.В. Склифосовского,  
129090, Москва, Б. Сухаревская пл., 3

Фармакологическую активность водных растворов этанола (в области концентраций этанола 0-60 %) оценивали по изменению структуры воды в инфракрасной области<sup>1,2</sup>.



Из рисунка видно, что максимальную фармакологическую активность (иммуностимулирующую - 1220-1215 см<sup>-1</sup>; угнетающую - 1215-1211 см<sup>-1</sup>; бактерицидную и противовирусную - 1211-1207 см<sup>-1</sup>) водный раствор проявляет при концентрации этанола 40%. С увеличением концентрации активность убывает и при концентрации более 50% характер кривой соответствует структуре воды связанной с частично денатурированным белком. Данные представленные в работе хорошо согласуются с клинико - фармакологической характеристикой этилового спирта.

Необходимо отметить, что необычные физико-химические, биохимические и физиологические свойства 40% раствора спирта в воде были обнаружены Д.И. Менделеевым.

**Литература**

1. Горбунов А.М., Владимирова Е.С., Ильенко В.А. VII Международный конгресс «Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине», 2015, Санкт-Петербург, 31.
2. Горбунов А.М., Ильенко В.А., Бочарова О.А. Российский биотерапевтический журнал, 2008, Т. 7, 1, 39.



## БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ ГИБРИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Горбунова М.Н.<sup>а</sup>, Лемкина Л.М.,<sup>б</sup> Вальцифер И.В.,<sup>а</sup>  
Небогатилов В.О.,<sup>а</sup> Манылова К.О.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт технической химии УрО РАН,  
614013, Пермь, акад. Королева, 3, e-mail: mngorb@newmail.ru

<sup>б</sup>Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН,  
614990, Пермь, Ленина, 11

Новые водорастворимые наноконпозиты, состоящие из наночастиц серебра и сополимеров N-винилпирролидона с N,N-диаллил-N'-ацетилгидразином и сульфолан-метакрилатом, были получены восстановлением нитрата серебра боргидридом натрия в водном растворе сополимера. Реакция протекает с образованием устойчивых светло-коричневых зольей, из которых были выделены диализом наноконпозиты, растворимые в спирте и воде.

Результаты сканирующей и атомно-силовой микроскопии подтверждают получение наноконпозитов с равномерным узкодисперсным распределением наночастиц серебра в полимерной матрице. Установлено, что в результате образуются наночастицы сферической и эллиптической форм со средним размером 12-13 нм.

Новые наноконпозиты на основе сополимеров N-винилпирролидона обладают цитотоксической активностью в отношении культур клеток рабдомиосаркомы RD и меланомы MS. Наноконпозиты в концентрации 0,36 и 1,99 мкМ, для сополимеров N-винилпирролидона с N,N-диаллил-N'-ацетилгидразином и сульфоланметакрилатом соответственно, ингибируют 50% клеток меланомы MS. Гибель 50% клеток рабдомиосаркомы RD наблюдается при концентрациях наноконпозитов 10,14 и 2,49 мкМ, для сополимеров N-винилпирролидона с N,N-диаллил-N'-ацетилгидразином и сульфолан-метакрилатом соответственно.

Наноконпозит на основе сополимеров N-винилпирролидона с сульфоланметакрилатом обладает высокой антибактериальной активностью как в отношении грампозитивных, так и грам-негативных микроорганизмов.

Такая широта биологической активности наноконпозитов на основе N-винилпирролидона делает их перспективными для разработки новых лекарств, биоцидов и антисептиков.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 14-03-00081-а, 16-43-590291-п\_урал-а).

## НАНОКОМПОЗИТЫ СЕРЕБРА НА ОСНОВЕ ГУАНИДИНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ: ВЛИЯНИЕ НА БИОПЛЕНКИ *S. epidermidis* 33

**Горбунова М.Н.,<sup>а</sup> Лемкина Л.М.,<sup>б</sup> Кисельков Д.М.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Институт технической химии УрО РАН,  
614013, Пермь, акад. Королева, 3, e-mail: mngorb@newmail.ru

<sup>б</sup>Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН,  
614990, Пермь, Ленина, 11

Новые водорастворимые наноконпозиты, состоящие из наночастиц серебра и сополимеров 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с винилацетатом (АГХ-ВА) и N-винилпирролидоном (АГХ-ВП), были получены восстановлением нитрата серебра боргидридом натрия в водном растворе сополимера.

Новые наноконпозиты на основе сополимеров 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида обладают антибактериальной активностью как в отношении грам-позитивных, так и грам-негативных микроорганизмов. Кроме того они обладают способностью препятствовать образованию биопленки *S. epidermidis* 33, заметное уменьшение бактериальной массы в биопленке наблюдается при концентрации наночастиц серебра более 0.301 мкг/мл для АГХ-ВА, > 0.783 мкг/мл для АГХ-ВП. Установлено, что используя новые наноконпозиты, возможно почти полностью разрушить сформированную биопленку при концентрациях наночастиц серебра выше 0.609 мкг/мл для АГХ-ВА и 0.898 мкг/мл для АГХ-ВП. При концентрациях наночастиц серебра 0.301 мкг/мл для АГХ-ВА и 0.556 мкг/мл для АГХ-ВП биомасса биопленки уменьшается вдвое.

Результаты для наноконпозита на основе АГХ-ВА показали, что инактивация биопленки происходит при концентрациях наночастиц в 2 и более 5 раз выше, чем ингибирующих формирование биопленки и планктонные клетки *S. epidermidis* 33, соответственно. Для наноконпозитов на основе АГХ-ВП деструкция сформированных биопленок происходит при концентрациях наночастиц 1.1 и 6 раз выше, чем ингибирующих формирование биопленки и планктонные клетки *S. epidermidis* 33, соответственно.

Полученные результаты исследования биологических свойств гуанидинсодержащих наноконпозитов делают их перспективными для разработки новых водорастворимых антисептиков, в производстве лекарственных препаратов и биотехнологии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 14-03-00081-а.

## КОМПЛЕКСЫ ПРИРОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ ДЛЯ СИСТЕМ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

**Горшкова М.Ю., Волкова И.Ф., Григорян Э.С.**

*Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, 119991, Москва,  
Ленинский проспект, 29, e-mail: mgor@ips.ac.ru*

Способность полиэлектролитных комплексов претерпевать обратимые фазовые переходы под действием внешних импульсов позволяет рассматривать их как перспективную платформу систем доставки лекарств, действующих по принципу обратной связи. Биосовместимые, биodeградируемые, нетоксичные природные полисахариды, представляются многообещающей основой для таких систем. N-(2-гидрокси-3-триметиламмоний)пропил-хитозан (TMX), сохраняя полезные свойства хитозана, обладает растворимостью во всем диапазоне pH. Каждое модифицированное звено TMX содержит как четвертичные, так и вторичные аминогруппы, способные к де/протонированию при изменении pH среды. Ранее нами было показано [1,2], что TMX образует с синтетическими поликислотами, ДНК и ми-РНК растворимые комплексы стабильные в физиологических условиях. Полиплексы TMX обеспечивали высокий уровень эффективности трансфекции ми-РНК и ДНК-плазмиды. В настоящей работе в качестве полианиона выбран альгинат натрия (AlgNa), который используется для создания систем доставки лекарств, в том числе, и в виде комплексов с хитозаном. Однако, как правило, для получения стабильных систем требуется применение многостадийных методов. Цель настоящей работы - разработка метода получения TMX-AlgNa комплексов стабильных при физиологических условиях. Закономерности образования и свойства комплексов были изучены методами DLS, измерения  $\zeta$ -потенциала и турбидиметрии в водных средах при pH=9, 7,2 и 5,5. Образование растворимых/ нерастворимых комплексов определялось соотношением зарядов компонентов, длиной цепей полиионов, pH среды. Растворимые комплексы с размерами 170-300 nm были стабильны при физиологических значениях ионной силы. Стабильность комплексов к разрушающему действию соли возрастала с уменьшением pH. Таким образом, разработан способ получения TMX-AlgNa комплексов стабильных при физиологических условиях; данные свидетельствуют о перспективности таких комплексов для разработки биосовместимых, pH-чувствительных систем доставки лекарств.

### **Литература**

1. Izumrudov V., Volkova I., Gorshkova M. *Eur Polym Journal* 2013, **49**, 3302.
2. Faizuloev E., et al. *Carbohydr Polym* 2012, **89**, 1088..

**ВЛИЯНИЕ МЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ  
5-ГИДРОКСИ- И 5-АМИНО-ПРОИЗВОДНЫХ 1,3-ДИМЕТИЛУРАЦИЛА  
НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ  
ПО ОТНОШЕНИЮ К ПЕРОКСИЛЬНЫМ РАДИКАЛАМ**

**Грабовский С.А., Антипин А.В., Грабовская Ю.С., Андрияшина Н.М.,  
Акчурина О.В., Кабальнова Н.Н.**

*Уфимский институт химии РАН,  
450054, Уфа, проспект Октября, 71, e-mail: stas\_g@anrb.ru*

Эффект метильной группы хорошо известен в медицинской химии. Пиримидиновые основания тимин и урацил являются классическим примером влияния метильной группы. Многие производные урацила – биологически активные соединения, при этом проявляют, как антиоксидантные, так и прооксидантные свойства. Нами синтезирован ряд производных урацила (1,3-диметилурцил, 1,3-диметил-5-гидроксиурацил, 1,3-диметил-5-аминоурацил, 1,3,6-триметилурацил, 1,3,6-триметил-5-аминоурацил, 1,3,6-триметил-5-гидроксиурацил, 1,3-диметил-6-фенилурацил, 1,3-диметил-6-фенил-5-гидроксиурацил) и изучены их антиоксидантные свойства, используя надежный метод иницированного окисления стирола в хлорбензоле. Метод SMD-M05/MG3S использовали для расчета термодинамических параметров реакции отрыва атома водорода от производных урацила пероксильными радикалами.

Изученные производные урацила в неполярном растворителе характеризуются как ингибиторы средней реакционной способности ( $k \leq 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}$ ). Теоретически рассчитанная энтальпия переходного состояния реакции хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Введение метильной группы в 6 положении урацильного кольца увеличивает антиоксидантные свойства и приводит к изменению направления расходования образующихся радикалов антиоксиданта. В результате 5-гидроксипроизводные становятся более эффективными антиоксидантами – увеличивается константа скорости реакции и стехиометрический коэффициент ингибирования. Аналогичный эффект для 5-аминопроизводных урацила приводит к тому, что 1,3,6-триметил-5-аминоурацил при взаимодействии с пероксильными радикалами генерируют супероксид-ион, аналогично пиримидинам, вызывающим фавизм.

Авторы выражают благодарность центру коллективного пользования "Химия" УФИХ РАН за предоставленную возможность проведения УФ, ЯМР спектроскопических исследований и квантово-химического моделирования на суперкомпьютере центра. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда, проект 16-15-00141.

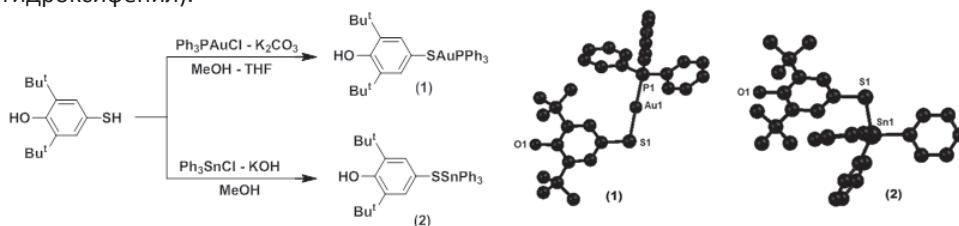
## БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(I) И ОЛОВА(IV) С ФЕНОЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ

Грачева Ю.А.,<sup>а</sup> Антоненко Т.А.,<sup>а</sup> Шпаковский Д.Б.,<sup>а</sup> Дядченко В.П.,<sup>а</sup> Шевцова Е.Ф.,<sup>а,б</sup>  
Альбов Д.В.,<sup>а</sup> Асланов Л.А.,<sup>а</sup> Милаева Е.Р.<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: jullina74@mail.ru

<sup>б</sup>Институт физиологически активных веществ РАН,  
142432, Черноголовка, Северный проезд, 1

Разработка новых лекарственных агентов на основе комплексов золота и олова обусловлена широким спектром биологической активности этих соединений. Целью работы является изучение влияния природы металла в комплексах, содержащих фрагмент 2,6-ди-*tert*-бутилфенола, на их биологическую активность. Синтезированы новые комплексы золота  $\text{PPh}_3\text{AuSR}$  (**1**) и олова  $\text{Ph}_3\text{SnSR}$  (**2**) ( $\text{R} = 3,5\text{-ди-}i\text{-tert-бутил-4-гидроксифенил}$ ).



Биологическая активность комплексов **1**, **2** исследована в процессах пероксидного окисления липидов (ПОЛ) митохондрий, полимеризации тубулина и ингибирования фермента глутатионредуктазы. Комплексы **1** и **2** эффективно ингибируют ПОЛ изолированных митохондрий мозга крыс. Показано, что соединение Sn вызывает существенное ингибирование полимеризации тубулина, тогда как комплекс Au не влияет на данный процесс. Обнаружена высокая ингибирующая активность комплекса Au по отношению к ферменту глутатионредуктаза, значения  $\text{IC}_{50}$  лежат в наномолярном диапазоне. Определена цитотоксичность соединений *in vitro* с помощью МТТ-теста. Показано, что введение атома Sn резко увеличивает цитотоксичность комплекса, тогда как соединение Au обладает низкой цитотоксичностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 14-13-00483.

## 2-п-ФТОРФЕНИЛИМИДАЗО[1,2-*a*]БЕНЗИМИДАЗОЛ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СКАФФОЛД ДЛЯ СОЗДАНИЯ СЕЛЕКТИВНЫХ КАППА-ОПИОИДНЫХ АГОНИСТОВ

Гречко О.Ю.,<sup>а</sup> Спасов А.А.,<sup>а</sup> Анисимова В.А.,<sup>б</sup> Петров В.И.,<sup>а</sup>  
Васильев П.М.,<sup>а</sup> Елисеева Н.В.<sup>а</sup>, Жуковская О.Н.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Волгоградский государственный медицинский университет,  
400131, пл. Волгоград, Павших борцов, 1, e-mail: olesiaagrechko@mail.ru

<sup>б</sup>Научно-исследовательский институт физической и органической химии  
Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону,  
проспект Стачки, 194/2

Разработана инновационная консенсусная технология оптимизации направленного поиска, конструирования и синтеза структур с высокой новизной и потенциально высоким уровнем каппа-опиоидной агонистической активности с использованием методов компьютерного моделирования, реализованная в итоговом интегральном скаффолде, сформированным 2-п-фторфенилимидазо[1,2-*a*]бензимидазолом, и ответственным за высокий уровень каппа-рецепторной селективности новых соединений.

Совокупность результатов расширенных доклинических исследований одной из отобранных оригинальных молекул дает основание полагать, что соединение под лабораторным шифром РУ-1205 9-(2-морфолиноэтил)-2-(4-фторфенил)имидазо[1,2-*a*]бензимидазол является представителем нового структурного класса веществ с каппа-опиоидным рецепторным профилем фармакологической активности, сочетает в себе свойства каппа-опиоидного селективного агониста и высокоэффективного анальгетика, превосходящего по силе и продолжительности обезболивающего действия буторфанол и морфин, без риска развития респираторной депрессии, а также фармакологических свойств, способствующих формированию патологического пристрастия и физической зависимости.

В настоящее время завершен этап доклинических испытаний соединения РУ-1205: всесторонне изучены фармакодинамика, фармакокинетика, наиболее значимые побочные эффекты, общая и специфическая токсичность аддитивный потенциал.

Разработаны лекарственные формы.

Работа выполнена по Госконтракту с Минпромторгом РФ 11411.1008700.13.090.

## ПРИМЕНЕНИЕ 3D-МИКРОСКОПИИ В МИКРОХИРУРГИИ

**Григоров И.Г., Богданова Е.А., Скачков В.М., Широкова А.Г.,  
Чуфаров А.Ю., Сабирзянов Н.А.**

*Институт химии твёрдого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, Первомайская,  
91, e-mail: grigorov@ihim.uran.ru*

По материалам Российской конференции по электронной микроскопии и Российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел более сотни авторов докладов принимают участие в секции «Применение электронной, зондовой и конфокальной сканирующей микроскопии в биологии, медицине и экологии». В ряде докладов авторами отмечено, что трехмерная реконструкция и 3D модели микрообъектов «существенно изменили и дополнили представления, полученные ранее на основе стандартных методов ...» [1].

В инженерии костных имплантатов важной характеристикой пространственной структуры трехмерной пористой матрицы – скаффолда (scaffold) является размер пор. Для формирования костной ткани необходим размер пор, оптимально обеспечивающий наилучшее пространственное распределение клеток костной ткани, диффузию питательных веществ и удаление продуктов жизнедеятельности. Часто основным материалом для получения скаффолда используют керамический материал – гидроксиапатит (ГАП), являющийся основной минеральной составляющей костной ткани. В чистом виде ГАП практически не используется в связи с плохими механическими свойствами и отсутствием пористой структуры. Его применяют в качестве дополнительного материала для увеличения osteoconductive и osteoinductive свойств имплантата, основой каркаса которого является матрица из высокопористого ячеистого материала (ВПЯМ) [2]. Для исследования характеристик пространственной структуры костного имплантата на основе ВПЯМ из NiTi с ГАП-покрытием  $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$ , предложен способ формирования трехмерного изображения методом сканирующей 3D-микроскопии.

### **Литература**

1. Леонова О.Г., Караджан Б.П., Иванова Ю.Л. и др. XXIII РКЭМ-2010, 385-386.
2. Биосовместимый пористый материал и способ его получения. Патент RU 2541171.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-29-04868.

## КОМПЛЕКСЫ ДВУХПАЛУБНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ С БИОСОВМЕСТИМЫМИ СОЛЮБИЛИЗАТОРАМИ

**Громова Г.А.,<sup>а</sup> Лобанов А.В.,<sup>б</sup> Горбунова Ю.Г.,<sup>в,г</sup> Цивадзе А.Ю.<sup>в,г</sup>**

<sup>а</sup>Московский технологический университет,

119571, Москва, проспект Вернадского, 86, e-mail: g\_gromova\_7@mail.ru

<sup>б</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991, Москва, Косыгина, 4

<sup>в</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, 31

<sup>г</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 31

Двухпалубные фталоцианиновые комплексы лантанидов высоко стабильны, обладают интенсивным поглощением в красной области, редокс- и фотохимическими свойствами, что делает их привлекательными веществами для различных биомедицинских приложений. Двухпалубные фталоцианины растворимы в узком ряду растворителей и нерастворимы в воде, поэтому были разработаны способы получения водорастворимых комплексов на основе двухпалубных фталоцианинатов лантанидов. В качестве солюбилизаторов были использованы белки, биополимеры, хитозан и надмолекулярные структуры (мицеллы различных типов).

Супрамолекулярные комплексы двухпалубных фталоцианинов характеризуются высокими значениями константы связывания. В растворах биополимеров наблюдается полная или частичная нейтрализация отрицательного заряда исходной анионной формы металлокомплекса. Монотонные концентрационные зависимости выявлены для альбумина, гемоглобина, пероксидазы и наночастиц кремнезема. Данное свойство характерно для комплексов с иттербием и лютецием, тогда как бисфталоцианинаты лантанидов с большим ионным радиусом сохраняют анионную форму<sup>1</sup>.

Полученные биосовместимые супрамолекулярные комплексы двухпалубных фталоцианинов могут представлять интерес для биомедицинской диагностики.

### **Литература**

1. Gromova G.A., Lobanov A.V. Chemical and Biochemical Technology. Materials, Processing, and Reliability (Ed. by S.D. Varfolomeev). - New Jersey: Apple Academic Press, 2014, 115p.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-03591.



## ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОАГРЕГАТОВ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНА

**Громова Г.А.,<sup>а</sup> Лобанов А.В.,<sup>б</sup> Миронов А.Ф.,<sup>а</sup> Мельников М.Я.<sup>в</sup>**

<sup>а</sup>Московский технологический университет,

119571, Москва, проспект Вернадского, 86, e-mail: g\_gromova\_7@mail.ru

<sup>б</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991, Москва, Косыгина, 4

<sup>в</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3

В настоящее время возрос интерес к разработке новых методов диагностики различных заболеваний на ранних стадиях, особенно, для атеросклероза. Для того чтобы применять металлокомплексы фталоцианина (МРс) в этих целях, важно создать биологически совместимые системы МРс и изучить их фотофизические свойства. В качестве носителей нами были выбраны полимеры, такие как поливинилпирролидон (PVP), полиэтиленгликоль (PEG), бычий сывороточный альбумин (BSA) и наноразмерный силикагель ( $\text{SiO}_2$ ).

Исследование надмолекулярных систем показало, что МРс может находиться в трех состояниях (мономер, Н-и J-агрегаты) в зависимости от микроокружения, центрального иона металла и наличия дополнительных лигандов. Поскольку фталоцианин циркония характеризуется наличием двух лигандов, все системы на основе  $\text{ZrL}_2\text{Pc}$  находятся полностью в мономерном состоянии за исключением комплексов с  $\text{SiO}_2$ , где у  $\text{ZrL}_2\text{Pc}$  и  $\text{AlClPc}$  есть J-агрегаты ( $\lambda = 750$  нм). Фталоцианинат кремния  $\text{SiCl}_2\text{Pc}$  в PEG и  $\text{SiO}_2$  формирует J-агрегаты ( $\lambda = 850$  нм).  $\text{MgPc}$  в PVP, PEG,  $\text{SiO}_2$  представляют собой мономер с небольшим количеством J-агрегатов ( $\lambda = 830$  нм). Фталоцианинат ванадила ( $\text{V=OPc}$ ) во всех надмолекулярных системах формирует Н-агрегаты ( $\lambda = 630$  нм) и два типа J-агрегатов ( $\lambda = 730$  и  $830$  нм). Для  $\text{AlClPc}$  на поверхности  $\text{SiO}_2$  также наблюдаются J-агрегаты двух типов с максимумами при 740 и 770 нм. Было обнаружено, что J-агрегаты  $\text{AlClPc}$  формируют триплетные возбужденные состояния, которые характеризуются широким спектром поглощения в области 400-800 нм и временем жизни 360 мкс<sup>1</sup>.

### Литература

1. Sul'timova N.B., Levin P.P., Lobanov A.V., Muzafarov A.M. *High Energy Chemistry*, 2013, **47**, 98.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-03591.

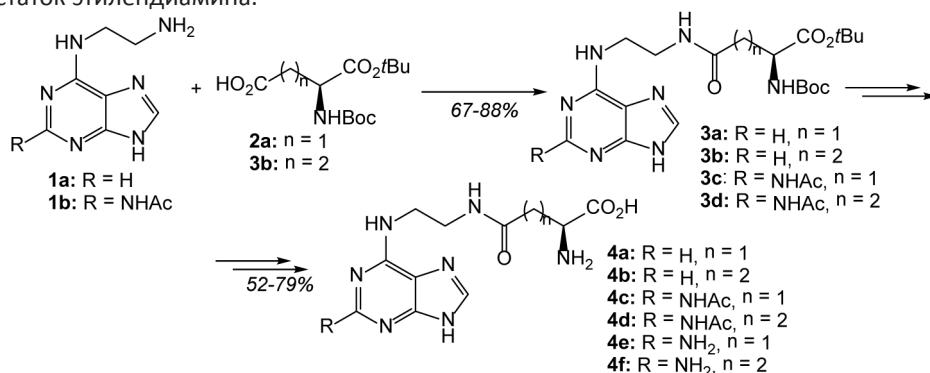
## СИНТЕЗ НОВЫХ КОНЬЮГАТОВ ПУРИНА И 2-АМИНОПУРИНА С МОНОАМИНОДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

**Груздев Д.А., Левит Г.Л., Краснов В.П.**

Институт органического синтеза им. И.Я. УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: gruzdev-da@ios.uran.ru

6-Замещённые производные пурина обладают разнообразными видами биологической активности. Одним из подходов к оптимизации структуры биологически активных соединений является введение остатков природных α-аминокислот.<sup>1,2</sup> В связи с этим представляет интерес получение новых конъюгатов пурина и 2-аминопурина с аминокислотами.

С целью получения новых соединений, обладающих туберкуло-статической и противовирусной активностью, нами синтезированы новые производные, содержащие фрагменты моноаминодикарбоновых кислот со свободными α-амино- и α-карбоксильной группами, присоединенные в положение 6 пуринового ядра через остаток этилендиамин.



Конденсация (пурин-6-ил)этилендиаминов **1a** и **1b** с избирательно защищенными (S)-аспарагиновой (**2a**) и (S)-глутаминовой кислотами (**2b**) приводила к конъюгатам пурина **3a,b** и 2-аминопурина **3c,d**. Удаление C- и N-защитных групп в мягких условиях позволило получить соединения **4a-f** с общими выходами 42-53%, считая на пурины **1a,b**. Методом ВЭЖХ на хиральной неподвижной фазе показано, что синтез конъюгатов пурина не сопровождается рацемизацией и приводит к энантиомерно чистым соединениям.

### Литература

1. Левит Г.Л., Радина Л.Б., Краснов В.П. *Хим.-фарм. журн.*, 1995, Т. 29, **8**, 10.
2. Краснов В.П., Жданова Е.А., Смирнова Л.И. *Успехи химии*, 1995, **64**, 1121.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 14-13-01077.

## МОДИФИКАЦИЯ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ПЕПТИДАМИ И БЕЛКАМИ

**Дёмин А.М.,<sup>а</sup> Першина А.Г.,<sup>б</sup> Сазонов А.Э.,<sup>б</sup> Огородова Л.М.,<sup>б</sup> Краснов В.П.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: amd2002@mail.ru

<sup>б</sup>Сибирский государственный медицинский университет,  
634050, Томск, Московский тракт, 2/18

В настоящее время наноматериалы на основе магнитных наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (МНЧ) применяются как диагностические (для МРТ исследований) и терапевтические агенты, в качестве фармацевтической платформы для доставки лекарственных средств, применяемых в онкологии и других областях, для сепарации биомолекул или клеток и др. Достаточно часто для достижения большей эффективности возникает необходимость модификации используемых МНЧ молекулами пептидов или белков.

Целью работы является разработка подходов иммобилизации пептидов и белков на МНЧ при использовании 1-этил-3-(3-диметиламинопропил) карбодиимида (EDC) или гетерофункционального линкера N-гидроксисукцинимид 6-малеимиโดгексановой кислоты (EMCS).

В работе использованы МНЧ на основе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  диаметром 10 нм, полученные методом осаждения из растворов солей  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , предварительно функционализированные 3-аминосиланом (МНЧ- $\text{NH}_2$ ) или N-(фосфонометил)иминоуксусной кислотой (МНЧ- $\text{COOH}$ ). На примере конъюгации МНЧ с rHLIP, флуоресцентным белком TagGFP2 и антителами, положительными к CD117, исследован процесс иммобилизации пептидов и белков на поверхность МНЧ при использовании EMCS и/или EDC, а также изучена возможность протекания побочных процессов, связанных с поликонденсацией молекул пептидов и белков в присутствии карбодиимида. Реакции проводили в фосфатном буферном растворе (pH 7.5), при использовании эквимольных количеств EDC (EMCS) в расчёте на количество функциональных групп на поверхности МНЧ.

В результате, разработаны подходы к иммобилизации пептидов и белков на МНЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Показано, что в использованных условиях побочные процессы поликонденсации незащищённых пептидов и белков не протекают.

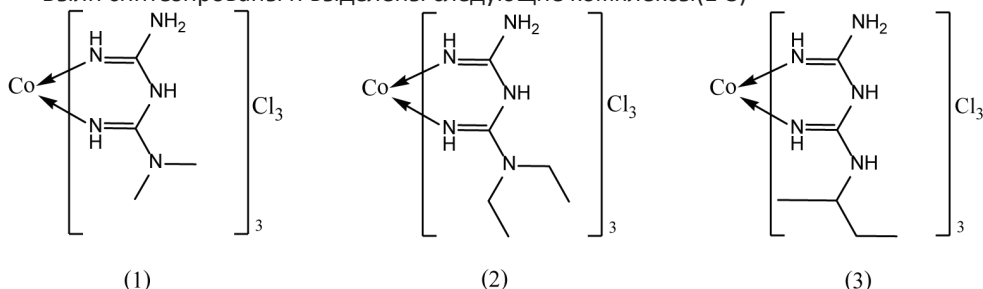
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-15-00247) (в части иммобилизации TagGFP2 на МНЧ, синтеза и МРТ-исследований наноконъюгатов МНЧ-rHLIP), также РФФИ (проект 14-03-00146-а) и УрО РАН (проект 15-21-3-6) в части иммобилизации антител к CD117 на МНЧ.

**КОМПЛЕКСЫ Co(III) С ПРОИЗВОДНЫМИ БИГУАНИДА: СИНТЕЗ,  
СТРОЕНИЕ И АНТИВИРУСНАЯ АКТИВНОСТЬ****Дёмкин А.Г.,<sup>a</sup> Кирин В.П.,<sup>b</sup> Максаков В.А.<sup>b</sup>**<sup>a</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
630090, Новосибирск, Пирогова 2, e-mail: [enigman1994@gmail.com](mailto:enigman1994@gmail.com)<sup>b</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
630090, Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева, 3

Участие ионов металлов в регуляции физиологических процессов стимулировало интерес к исследованию возможности использования металлокомплексов в медицине<sup>1</sup>. Производные бигуанида были выбраны в качестве лигандов по причине того, что в свободном виде они широко применяются в медицинской практике<sup>2</sup>.

Цель работы состояла в синтезе комплексов Co(III) с замещенными бигуанидами, и проверка противовирусной активности полученных соединений в отношении вируса гриппа A /California/ 07/09 (H1N1pdm09).

Были синтезированы и выделены следующие комплексы(1-3)



Полученные соединения были охарактеризованы физико-химическими методами (ИК-, УФ-спектроскопия, элементный анализ). Для комплекса (3), методом РСА были получены данные о структуре. Исследование противовирусной активности проводилось по изменению поглощения зараженной культурой клеток прижизненного красителя нейтрального красного.

Результаты исследования показали, что наибольшей противовирусной активностью, в комбинации с низкой токсичностью, обладает соединение (3). Исходя из этого, можно сделать вывод, что изучение бигуанидных комплексов кобальта является перспективным направлением для поиска новых противовирусных препаратов.

**Литература**

1. Franz Katherine J. *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 6333.
2. R. Olar et al. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2010, **45**, 3027.

## ОРГАНИЧЕСКИЕ АЛЬГИНАТЫ КАК СРЕДСТВО ПРОФИЛАКТИКИ СВИНЦОВЫХ И КАДМИЕВЫХ ИНТОКСИКАЦИЙ У СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ЖИВОТНЫХ

**Донник И.М.<sup>а</sup>, Шкуратова И.А.<sup>а</sup>, Кривоногова А.С.<sup>а</sup>, Хасина Э.И.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Уральский научно-исследовательский ветеринарный институт,  
620142, Екатеринбург, Белинского, 112а, e-mail: agro-ural@mail.ru

<sup>б</sup>Институт биологии моря им. А.В. Жирмунского ДВО РАН,  
690041, Владивосток, Пальчевского, 17

Защита населения индустриальных территорий от некачественных продовольственных товаров — одно из звеньев проблемы продовольственной безопасности. Уральским НИВИ проведен мониторинг ряда сельскохозяйственных предприятий УрФО по экономическим и эколого-биологическим направлениям. Всего было обследовано 68 предприятий и 36 тысяч животных. Исследовали питьевую воду, растительные корма, снежный покров на содержание: Zn, Cu, Al, Mn, Cd, Pb, F, <sup>90</sup>Sr, <sup>137</sup>Cs, <sup>210</sup>Pb. Эти же вещества определяли в мышечной и костной ткани, печени, почках, лимфатических узлах животных разных возрастных групп, а также молоке. Накопление <sup>90</sup>Sr в тканях коров из ферм г. Каменск-Уральского были соответственно в 16 и 18 раз выше, чем у животных Красноуфимского района. У животных из наиболее загрязненных территорий в органах и тканях накапливаются значительные количества ксенобиотиков, имеет место депрессия иммунной системы. Это выражается увеличением числа ЦИК, нарушением соотношения Т- и В-лимфоцитов и пр. Цитогенетические исследования костного мозга крупного рогатого скота (по количеству анафаз с перестройками хромосом) показали, что процент хромосомных aberrаций был также достоверно выше у животных из групп с наибольшей техногенной нагрузкой по сравнению с контролем (4,3 % против 2,6 %). В районах с наиболее сложной обстановкой лейкоз протекал более злокачественно и имел большее распространение. Выявилась группа хозяйств, в которых традиционными методами оздоровить фермы не удавалось из-за гипореактивности животных (освобождение от возбудителя в 3–4 раза дольше). Проведены исследования с диатомитами, глауконитами, опоками из уральских месторождений. Скармливание препаратов телятам в течение 2 месяцев уменьшало содержание кадмия в печени в 2–3 раза, <sup>90</sup>Sr в 1,5–2 раза, но при этом развивались симптомы беломышечной болезни. Применение альгината животным повышало резистентность желудочно-кишечного тракта к повреждающему действию пестицидов 2.4-Д на 46–50 %. Альгинат натрия рекомендуется в превентивных и лечебных целях при заболеваниях желудка в сочетании с базисной терапией. Применение специальных препаратов позволит производить даже в условиях техногенного загрязнения окружающей среды экологически безопасную продукцию животноводства.

## МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МОЩНОСТИ КЕРМЫ В ВОЗДУХЕ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ МИКРОИСТОЧНИКОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ РАДИОНУКЛИДА I-125

Дунин А.В.,<sup>а</sup> Каргина Л.А.,<sup>а</sup> Трофимчук С.Г.,<sup>б</sup> Болонкин А.С.,<sup>а</sup> Бурмистров М.В.,<sup>а</sup>  
Виллевалде А.Ю.,<sup>б</sup> Мурашин К.А.,<sup>а</sup> Нерозин Н.А.,<sup>а</sup> Оборин А.В.<sup>б</sup>

*<sup>а</sup>Государственный научный центр Российской Федерации –  
Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского,  
249033, Обнинск, пл. Бондаренко, 1, e-mail: si@ippe.ru*

*<sup>б</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии  
им. Д.И. Менделеева», 190005, Санкт-Петербург, Московский проспект, 9,  
e-mail: vay@vniim.ru*

В ГНЦ РФ-ФЭИ освоен промышленный выпуск микроисточников для брахитерапии на основе радионуклида I-125 типа IPPE Seed. Для применения таких источников в медицине требуется точно знать их дозиметрические характеристики, одной из которых, согласно международными рекомендациям, является мощность кермы в воздухе на опорном расстоянии.

Процедура измерений мощности кермы в воздухе на опорном расстоянии от микроисточников на основе I-125 в ГНЦ РФ-ФЭИ реализуется на автоматизированной установке Трасса-4211, оснащенной ионизационной камерой колодезного типа HDR 1000 Plus с электрометром MAX 4001. Калибровка камеры HDR 1000 Plus с электрометром MAX 4001 проводилась в ВНИИМ им. Д.И. Менделеева по микроисточникам типа IPPE Seed с известной мощностью кермы в воздухе на опорном расстоянии. Измерения кермы в воздухе на опорном расстоянии от этих микроисточников были выполнены во ВНИИМ им. Д.И. Менделеева с применением оборудования из составов государственного первичного эталона ГЭТ 8-2011 и государственного вторичного эталона ГВЭТ 8-2 с расширенной неопределенностью ( $k = 2$ ) 2,9 %.

Расширенная неопределенность ( $k = 2$ ) результатов измерений мощности кермы в воздухе на опорном расстоянии от микроисточников типа IPPE Seed в ФЭИ составляет 6 %. Получены и проанализированы результаты измерений в реальных условиях производства более трех тысяч микроисточников.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГК «Росатом».

## ВЗАИМОСВЯЗЬ «СТРУКТУРА - АКТИВНОСТЬ» В РЯДУ 1,3,4-ТИАДИАЗИНОВ, КОРРИГИРУЮЩИХ МЕТАБОЛИЧЕСКИЕ НАРУШЕНИЯ ПРИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ САХАРНОМ ДИАБЕТЕ

Емельянов В.В.,<sup>а</sup> Иванов А.В.,<sup>а</sup> Саватеева Е.А.,<sup>а</sup> Сидорова Л.П.,<sup>а</sup> Цейтлер Т.А.,<sup>а</sup>  
Гетте И.Ф.,<sup>б</sup> Булавинцева Т.С.,<sup>б</sup> Данилова И.Г.,<sup>б</sup> Максимова Н.Е.,<sup>а</sup> Мочульская Н.Н.,<sup>а</sup>  
Чупахин О.Н.,<sup>а</sup> Черешнев В.А.<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: evvd@list.ru

<sup>б</sup>Институт Иммунологии и Физиологии УрО РАН,

620039, Екатеринбург, Первомайская, 106.

Ранее нами была показана способность соединений ряда 1,3,4-тиадиазина проявлять свойства антиоксидантов и блокаторов гликирования белков<sup>1</sup>, что дало основания для исследования их противодиабетической активности *in vivo*<sup>2</sup>. В настоящем исследовании на основе ряда структурных параметров соединений проведена оценка корреляционной связи «структура-активность» в ряду 1,3,4-тиадиазинов, отличающихся природой заместителей в положениях 2- и 5- гетероцикла и способностью корригировать нарушения метаболизма при аллоксановом сахарном диабете у крыс. Каждому соединению был присвоен ранг (Y) с учетом способности снижать концентрацию глюкозы, фруктозамина, гликированного гемоглобина, малонового диальдегида и повышать активность каталазы крови крыс. Методом линейного регрессионного анализа установлено, что наилучшее приближение для исследуемой выборки дает двухфакторная регрессионная модель: уравнение регрессии  $Y = 14,87 - 4,74 \cdot \log P - 1,12 \cdot PF$ , где  $\log P$  – расчетный коэффициент распределения вещества в системе «*n*-октанол-вода»,  $PF$  – параметр, учитывающий состав и строение соединений (наличие атома галогена, число доноров водородной связи, число одинарных связей). Увеличение числа исследованных соединений ряда 1,3,4-тиадиазинов позволит уточнить структурные предикторы их корригирующего действия при аллоксановом диабете.

### Литература

1. Сидорова Л.П., Цейтлер Т.А., Перова Н.М. и др. *Химико-фармацевтический журнал*, 2015, **8**, 8.
2. Емельянов В.В., Саватеева Е.А., Сидорова Л.П. и др. *Российский иммунологический журнал*, 2015, **2(1)**, 487.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 16-15-00039.

**ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫЕ ФЕНОЛЫ (АНТИОКСИДАНТЫ):  
СТРОЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ****Ерохин В.Н., Володькин А.А.***Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,  
119334, Москва, Косыгина, 4, e-mail: valery@sky.chph.ras.ru*

Антиоксиданты из класса пространственно-затрудненных фенолов представляются перспективными для разработки препаратов, обладающих различной биологической активностью, в том числе эффективных при онкологических заболеваниях и радиационном облучении. Изучены структура и действие синтетических антиоксидантов: 1-(карбокси)-1-(N-метил-амид)-2-(3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-гидроксифенил)-пропанатов натрия и калия (анфенов)<sup>1</sup> и β-(4-гидрокси-3,5-дитретбутилфенил)пропионовой кислоты (фенозана)<sup>2,3</sup> в различных дозах и на разных моделях. Для анфенов зависимость свойств биологических объектов от концентраций антиоксидантов дают основания предположить, что возможно образование как мономеров, так и димеров или ассоциатов. Квантово-химическими расчетами найдены энергии образования ( $H_f^\circ$ ), энтальпии ( $H^\circ$ ) и энтропии ( $S^\circ$ ) мономеров и димеров. Показана эффективность анфенов в качестве протекторов в онкологических экспериментах, лучевом поражении. Данные биологических исследований дают основание предположить, что активной формой является структура мономера, которая преимущественно существует в концентрациях  $< 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>. При более высоких концентрациях роль димеров может сводиться к пролонгирующему эффекту, что возможно в случае результатов онкологических исследований. Фенозан оказал отчетливое противоопухолевое действие в терапевтической ( $10^{-4}$  М/кг, четырехкратное введение) и сверхмалой ( $10^{-14}$  М/кг, четырехкратное введение) дозе в опытах со спонтанным лейкозом у мышей линии AKR (спонтанные лейкозы мышей наиболее близки лейкозам человека<sup>4</sup>). Препараты в ультранизких дозах представляются перспективными для использования в профилактических целях.

**Литература**

1. Володькин А.А., Ерохин В.Н., Бурлакова Е.Б., Заиков Г.Е., Ломакин С.М. *Химическая физика*, 2013, **32**, 66.
2. Ерохин В.Н., Кременцова А.В., Семёнов В.А., Бурлакова Е.Б. *Известия РАН, сер биол.* 2007. №5, 583.
3. Бурлакова Е.Б., Ерохин В.Н., Семёнов В.А. *Радиац. биология. Радиоэкология*. 2006, **46**, 527.
4. Ерохин В.Н., Бурлакова Е.Б. *Радиац. биология. Радиоэкология*. 2003, **43**, 237.



## РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИН-N-ОКСИДА

**Ефимов Ю.С.,<sup>а</sup> Чиковани К.Г.,<sup>б</sup> Кедик С.А.,<sup>а</sup> Панов А.В.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Московский технологический университет,  
119571, Москва, проспект Вернадского, 86, e-mail: yu.yefimov@gmail.com

<sup>б</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
125047, Москва, Миусская пл., 9

В настоящее время в медицине и фармации широко используются сополимеры на основе N-винилпирролидона<sup>1</sup>. Ранее<sup>2</sup> были получены биологически активные сополимеры N-винилпирролидона и 2-метил-5-винилпиридина с высокой иммуномодулирующей активностью, увеличивающейся с ростом числа пиридиновых звеньев. С другой стороны, рост числа пиридиновых звеньев приводит к снижению растворимости в воде<sup>2</sup>.

Известно, что частичное N-окисдирование подобных сополимеров позволяет увеличить растворимость в воде, не уменьшая его биологическую активность<sup>3</sup>. Однако, при данных условиях проведения реакции трудно добиться воспроизводимости процесса.

По этой причине, был предложен альтернативный способ, заключающийся в радикальной сополимеризации N-винилпирролидона и 2-метил-5-винилпиридин-N-оксида в избытке первого мономера в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты в качестве инициатора при температуре 70 °C.

В рамках данного метода были получены опытные образцы сополимера с содержанием звеньев 2-метил-5-винилпиридин-N-оксида 31 мольных %. Структура полученных продуктов была подтверждена методом <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопии.

### Литература

1. Васильев А.Е. Лекарственные полимеры / Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. – М.: ВИНТИ, 1981. – 120с.
2. Кедик С.А., Панов А.В., Сакаева И.В., Кочкина (Черта) Ю.В., Еремин Д.В., Суслов В.В. *Химико-фармацевтический журнал*, 2012, Т. 46, **8**, 110.
3. Ворфоломеева Е.В., Кедик С.А., Панов А.В., Жаворонок Е.С., Ефимов Ю.С., Старченкова М.С., Васильева Д.В., Затонский Г.В. *Химико-фармацевтический журнал*, 2015, Т. 49, **8**, 39.

## РАСТЕНИЯ ФЛОРЫ БУРЯТИИ И МОНГОЛИИ: СОСТАВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

**Жигжитжапова С.В.,<sup>а,б</sup> Рандалова Т.Э.,<sup>б</sup> Раднаева Л.Д.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>Байкальский институт природопользования СО РАН,  
670047, Улан-Удэ, Сахьяновой, 6, e-mail: Zhig2@yandex.ru

<sup>б</sup>Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, Смолина, 24а

Внимание исследователей привлекают представители рода тимьян (*Thymus* L.) и полынь (*Artemisia* L.) как перспективные источники лекарственных средства растительного происхождения. Из исследованных эфирных масел наиболее перспективным для дальнейшего использования является масло полыни Сиверса, поскольку содержит большое количество хамазулена и тимьяна байкальского. Изученные нами образцы эфирного масла *Thymus baicalensis* Serg. относятся к фенольному хемотипу, а именно к хемотипу карвакрола.

Нами были подобраны оптимальные условия и получения фармацевтической эмульсии типа «масло в воде» на основе эфирных масел полыни Сиверса и тимьяна байкальского. При выборе оптимальных условий технологии получения эмульсий использовались различные поверхностно-активные вещества. Гомогенизацию проводили двумя различными способами 1) по общепринятой аптечной технологии; 2) на гомогенизаторе высокого давления Nano DeBEE 30 (BEE Int., США). Эмульсии, полученные на гомогенизаторе высокого давления более устойчивы к расслоению и имеют однородный размер частиц в отличие от эмульсий, полученных по традиционной аптечной технологии.

Обработка данных методом главных компонент (МГК – анализ, PCA-analysis, Principal Component Analysis) показало, что при переходе от достаточно увлажненных к аридным территориям происходит увеличение в эфирном масле суммарного содержания и структурного разнообразия сесквитерпеновых соединений.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук (проект V.46.5.2), при финансовой поддержке РФФИ и правительства Республики Бурятия (научный проект 15-44-042330 p\_сибирь\_a) и научно-исследовательской работы проектной части государственного задания в сфере научной деятельности (Задание 19.1168.2014/К).

## ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ДВЕ ПРИВИЛЕГИРОВАННЫЕ ПОДСТРУКТУРЫ – ДИФЕНИЛ И БЕНЗИМИДАЗОЛ

Жуковская О.Н.,<sup>в</sup> Яковлев Д.С.,<sup>а,б</sup> Бригадирова А.А.<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup>Волгоградский государственный медицинский университет,  
400131, Волгоград, пл. Павших Борцов, 1, e-mail: a.brigadirova@gmail.com

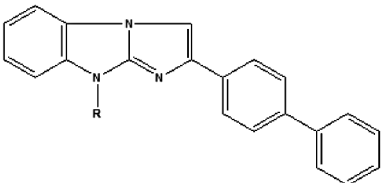
<sup>б</sup>Волгоградский медицинский научный центр,  
400131, Волгоград, пл. Павших Борцов, 1

<sup>в</sup>Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, проспект Стачки, 194/2

Производные дифенила и бензимидазола относят к привилегированным подструктурам, которые могут взаимодействовать с биомолекулами из нескольких семейств, и для которых характерен широкий спектр биологической активности.<sup>1</sup>

Синтезированы и исследованы ранее не описанные в литературе 9-замещенные 2-дифенилимидазо[1,2-а]бензимидазолы под шифром «ДФ». Выявлены соединения с двумя видами фармакологической активности (табл. 1) – антиоксидантной и антиагрегантной.

**Таблица 1.** Антиоксидантный и антиагрегантный эффекты веществ под шифром «ДФ»

| Общая структурная формула                                                           | Шифр     | % ингибирования агрегации тромбоцитов ( $M \pm m$ ), $10^{-4}$ М | % ингибирования аскорбат-индуцируемого ПОЛ ( $M \pm m$ ), $10^{-6}$ М |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
|  | ДФ-1     | 17,65±4,31*                                                      | 73,06±0,26*                                                           |
|                                                                                     | ДФ-2     | 1,99±1,59 <sup>#</sup>                                           | 25,06±1,20**                                                          |
|                                                                                     | ДФ-4     | 6,13±2,38 <sup>#</sup>                                           | 46,12±1,29**                                                          |
|                                                                                     | ДФ-5     | -16,38±1,42**                                                    | 39,82±0,35**                                                          |
|                                                                                     | ДФ-6     | 1,60±1,11 <sup>#</sup>                                           | 73,29±1,21*                                                           |
|                                                                                     | ДФ-7     | 18,18±2,83*                                                      | 33,64±1,39**                                                          |
|                                                                                     | ДФ-8     | 9,43±0,53**                                                      | 49,93±0,60**                                                          |
|                                                                                     | АСК      | 26,66±3,50*                                                      | ...                                                                   |
|                                                                                     | Дибукнол | ...                                                              | 77,58±2,49*                                                           |

Примечания: АСК – ацетилсалициловая кислота; ПОЛ – перекисное окисление липидов; различия статистически значимы по отношению к контролю\*, по отношению к препарату сравнения<sup>#</sup> ( $p \leq 0,05$ , U-критерий Манна-Уитни)

### Литература

1. DeSimone R.W., Currie K.S., Mitchell S.A., et al. *Comb Chem High Throughput Screen*, 2004, **7**, 473.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект 14-25-00139.

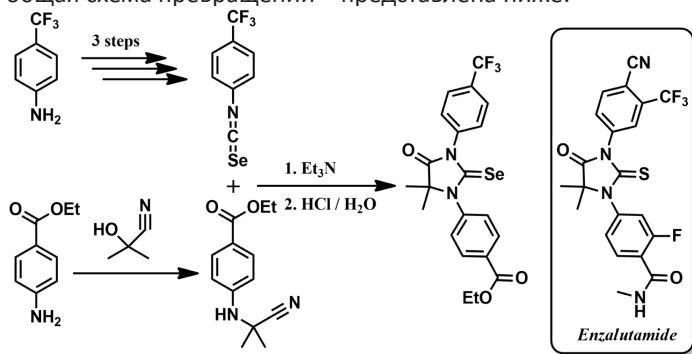
## СИНТЕЗ ЭТИЛ 4-(5,5-ДИМЕТИЛ-4-ОКСО-2-СЕЛЕНОКСО-3-(4-ТРИФТОРМЕТИЛ)ФЕНИЛ)ИМИДАЗОЛИДИН-1-ИЛ БЕНЗОАТА И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

**Загрибельный Б.А.,** Финько А.В., Осипов А.О., Мажуга А.Г.,  
Белоглазкина Е.К., Зык Н.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: zagribelnyj@mail.ru

Онкологические патологии предстательной железы являются одной из причин смерти у мужчин. Среди препаратов для терапии рака простаты особое внимание уделяется ингибиторам андрогеновых рецепторов<sup>1</sup>. Недавно на фармацевтическом рынке появился химиотерапевтический препарат «Кстанди», действующим веществом которого является производное 2-тиогидантоина энзалутамид<sup>2</sup>.

Методом молекулярного моделирования (докинг) нами было показано, что замена атома серы в тиогидантоине на атом селена не влияет на позиционирование ингибитора в сайте связывания рецептора. Отметим также, что наличие атома селена в структуре потенциального препарата может благоприятно повлиять на антиоксидантную активность соединений. Целью настоящей работы является получение 2-селеногидантоина, общая схема превращений<sup>3,4</sup> представлена ниже:



Состав и структура всех полученных соединений была подтверждена комплексом физико-химических методов. В докладе будут рассмотрены примеры биотестирования полученных соединений.

### Литература

1. Feldman B.J., Feldman D. *Nat. Rev. Cancer*, 2001, **1**, 34.
2. Jung M., Ouk S., Yoo D., Sawyers C., Chen C., Tran C. *J. Med. Chem.*, 2010, **53**, 2779.
3. Goutam B., Sujay L. *Tetrahedron Letters*, 2010, **51**, 2319.
4. Hemantha H.P., Sureshbabu V.V. *J. Pept. Sci.*, 2010, **16**, 644.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 14-34-00017.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАРКАСНЫХ И МОСТИКОВЫХ ФРАГМЕНТОВ В ДИЗАЙНЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

**Зефирова О.Н.**

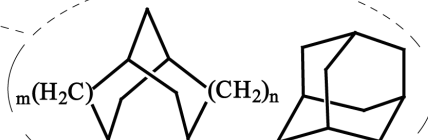
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские горы, 1/3, e-mail: olgaz@org.chem.msu.ru  
Институт физиологически активных веществ РАН, 142432,  
Черноголовка, Северный проезд, 1

Представлены примеры направленного использования мостиковых и каркасных фрагментов в дизайне физиологически активных веществ. Эта направленность заключается в применении молекулярного моделирования, учете эмпирических закономерностей *структура – активность*, а также в применении специальных приемов для оптимизации лиганда: ограничения конформационной подвижности молекулы, направленного увеличения ее липофильности для улучшения фармакокинетических характеристик, необычного использования каркасов в качестве пространственных шаблонов, удерживающих связывающие группировки.

**Биоизостерическая**

замена

**Конформационное  
ограничение**



**Увеличение  
липофильности**

**"Пространственные  
шаблоны"**

Указанные приемы были применены для создания лигандов таких молекулярных мишеней как мелатониновые<sup>1</sup> и серотониновые<sup>2</sup> рецепторы, клеточный белок тубулин<sup>3-5</sup>, а также ферменты инозитмонофосфатаза<sup>6</sup> и синтаза оксида азота<sup>7</sup>.

### **Литература**

1. Zefirova O.N. et al. *Bioorg. Chem.*, 2011, **39**, 67.
2. Zefirova O.N. et al. *Mendeleev Commun.*, 2012, **22**, 75.
3. Zefirova O.N. et al. *Bioorg. Med. Chem.*, 2011, **19**, 5529.
4. Zefirova O.N. et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2008, **18**, 5091.
5. Shishov D.V. et al. *Mendeleev Commun.*, 2014, **24**, 370.
6. Zefirova O.N. et al. *Mendeleev Commun.*, 2011, **21**, 242.
7. Zefirova O.N. et al. *Mendeleev Commun.*, 2013, **23**, 76.

Работы выполнены при поддержке РФФИ (дейст. проект 15-03-04894) и ОХНМ РАН.

## РАЗРАБОТКА И ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИК КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИПРОФЛОКСАЦИНА И ОКСИТОЦИНА В НОВОЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ГНОЙНЫХ РАН

**Иваненко М.В.,<sup>а</sup> Тумашов А.А.,<sup>а</sup> Перунова Н.Б.,<sup>б</sup> Шадрина Е.В.,<sup>а</sup> Хонина Т.Г.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: mariav.ivanenko@gmail.com

<sup>б</sup>Институт клеточного и внутриклеточного симбиоза УрО РАН,  
460000, Оренбург, Пионерская, 11

В последнее время неуклонно растет количество гнойно-воспалительных заболеваний. Возникающие проблемы терапии гнойной инфекции связаны, прежде всего, со снижением эффективности традиционной антимикробной и противовоспалительной терапии ввиду формирования и роста доли антибиотикоустойчивых микроорганизмов.

Ранее нами было предложено средство для местного лечения гнойных ран<sup>1</sup> в виде фармацевтической композиции, содержащей окситоцин ( $10^{-5} - 10^{-3}$  мас.%) и ципрофлоксацин (0,2 мас.%) в качестве активных лекарственных веществ, и кремнийсодержащий глицерогидрогель «Силативит» формального состава  $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  в качестве основы<sup>2</sup>. Показано, что средство нетоксично, обладает ранозаживляющей и регенерирующей активностью, предотвращает возникновение гнойно-септических осложнений.

Разработаны методики количественного определения активных компонентов средства – ципрофлоксацина и окситоцина, основанные на их исчерпывающей экстракции (в случае ципрофлоксацина – водой, окситоцина – смесью ледяной уксусной кислоты и этилового спирта 96 %). Для количественного определения ципрофлоксацина в средстве предложен метод УФ спектроскопии, окситоцина – метод ВЭЖХ. Определены основные валидационные характеристики, которые подтверждают обоснованность методик количественного определения ципрофлоксацина и окситоцина. Методики могут быть рекомендованы для включения в нормативно-техническую документацию с целью стандартизации средства и возможного внедрения в медицинскую практику.

### Литература

1. Бухарин О.В., Чарушин В.Н., Чупахин О.Н. и др. Патент 2466720 РФ, 2012.
2. Хонина Т.Г., Ларионов Л.П., Русинов Г.Л. и др. Патент 2255939 РФ, 2005.

## СИНТЕЗ НАНОЗОЛЕЙ КРЕМНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ С ФРАГМЕНТАМИ ДНК

Исмагилов З.Р.,<sup>а,б</sup> **Шикина Н.В.**,<sup>а</sup> Левина А.С.,<sup>в</sup> Репкова М.Н.,<sup>в</sup> Мазуркова Н.А.,<sup>г</sup>  
Лазарева С.В.,<sup>а</sup> Татарова Л.Е.,<sup>а</sup> Зарытова В.Ф.<sup>в</sup>

<sup>а</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск,  
проспект Академика Лаврентьева, 5, e-mail: shikina@catalysis.ru

<sup>б</sup>Институт углеродной и химического материаловедения СО РАН,  
650000, Кемерово, Советский проспект, 18

<sup>в</sup>Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН,  
630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 8

<sup>г</sup>ГНЦ вирусологии и биотехнологии «Вектор»,  
630559, Новосибирская обл., Кольцово, 12

Целью наномедицины (нанотехнологий для биомедицинских приложений) является разработка методов доставки лекарств с помощью нетоксичных материалов, способных нести достаточное количество терапевтических фрагментов и эффективно преодолевать физиологические барьеры. Ранее была продемонстрирована возможность успешного использования наноконструктов на основе  $\text{TiO}_2$ -наночастиц, несущих иммобилизованные фрагменты ДНК, для инактивации вируса гриппа А в клеточной системе (>99.9% подавления репликации вируса)<sup>1</sup>.

Из множества разработанных систем доставки  $\text{SiO}_2$ -наночастицы представляют особый интерес, благодаря их высокой биосовместимости и способности к многообразной функционализации поверхности<sup>2</sup>. В данной работе представлены результаты исследований возможности синтеза  $\text{SiO}_2$ -наночастиц и аминозамещенных силанолов с различным размером частиц. Были разработаны методы получения наноконструктов при иммобилизации фрагментов ДНК на  $\text{SiO}_2$ -наночастицах и аморфном  $\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OH})_3$  ( $\text{Si}\sim\text{NH}_2$ ). Исследована способность наноконструктов инактивировать вирус гриппа А *in vitro* в зараженных клетках MDCK. Показано, что наноконструкт на основе  $\text{Si}\sim\text{NH}_2$ , содержащий электростатически связанный ДНК-фрагмент, комплементарный определенному участку вирусной РНК, ингибировал репликацию вируса в 500 раз (99.8%).

### Литература

1. Levina A.S., Repkova M.N., Ismagilov Z.R., Shikina N.V., Malygin E.G., Mazurkova N.A., Zinov'ev V.V., Evdokimov A.A., Baiborodin S.I., Zarytova V.F. *Scientific Reports*, 2012, DOI: 10.1038/step00756.
2. Tang L., Cheng J. *Nano Today*, 2013, **8**, 290.

Работа выполнена при поддержке РАН и ФАНО России, проект V.45.1.10.

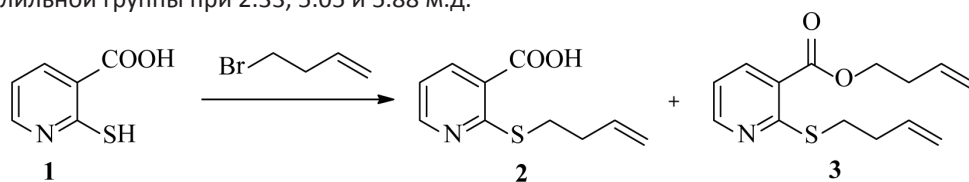
## СИНТЕЗ И ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ 2-БУТЕНИЛТИОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

**Калита Е.В., Ким Д.Г.**

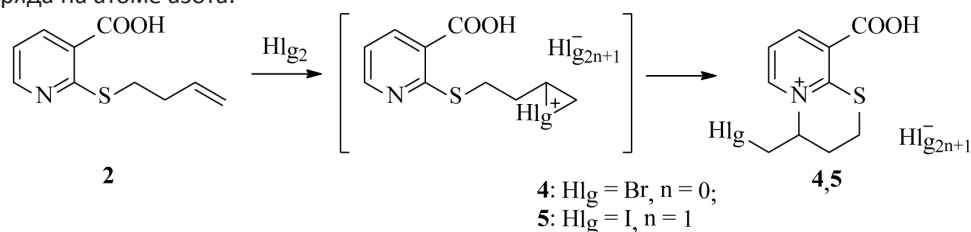
Южно-Уральский государственный университет,  
454080, Челябинск, проспект Ленина, 76, e-mail: berdnikovaev@susu.ru

Производные никотиновой кислоты широко применяются в качестве лекарственных препаратов.

В настоящей работе нами изучено алкилирование 2-меркаптоникотиновой кислоты (**1**) 4-бром-1-бутеном в системе  $K_2CO_3$ -ацетон. Методом ХМС в реакционной смеси, наряду с основным продуктом, 2-бутенилтионикотиновой кислотой (**2**), обнаружен продукт диалкилирования – бутенил-2-бутенилтионикотинат (**3**). В спектре ЯМР  $^1H$  соединения **2** присутствуют сигналы протонов группы  $SCH_2$  при 2.98 м.д., сигналы аллильной группы при 2.33, 5.05 и 5.88 м.д.



Нами изучено взаимодействие кислоты **2** с бромом и иодом. Установлено, что при бромировании бутенилсульфида **2** образуется бромид 4-бромметил-9-карбокسي-3,4-дигидро-2H-пиридо[2,1-b][1,3]тиазиния (**4**), а при иодировании – трийодид 4-иодметил-9-карбокسي-3,4-дигидро-2H-пиридо[2,1-b][1,3]тиазиния (**5**). В спектрах ЯМР  $^1H$  соединений **4** и **5** протоны пиридинового кольца значительно (на 0.72-0.85 м.д.) смещены в слабое поле, что свидетельствует о появлении положительного заряда на атоме азота.



Структуры полученных соединений доказаны с помощью методов ХМС и ЯМР  $^1H$ .



## ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРУ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКУЮ ДОСТУПНОСТЬ СОЛЕЙ ОРОВОЙ КИСЛОТЫ

**Канунников М.М.,<sup>а</sup> Чучкова Н.Н.,<sup>б</sup> Карбань О.В.,<sup>в</sup> Аксенова В.В.,<sup>в</sup>  
Мухгалин В.В.,<sup>в</sup> Комиссаров В.Б.<sup>б</sup>**

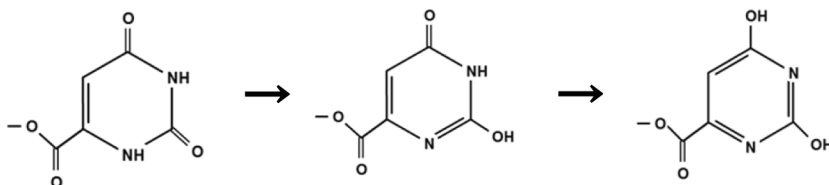
<sup>а</sup>Первый медицинский Санкт-Петербургский университет им. И.П. Павлова,  
197022, Санкт-Петербург, Л. Толстого, 6-8

<sup>б</sup>Ижевская государственная медицинская академия,  
426034, Ижевск, Коммунаров, 281

<sup>в</sup>Физико-технический институт УрО РАН, 426000, Ижевск, Кирова, 132

Известно, что существует связь между химической структурой, физико-химическими свойствами, с одной стороны, и *биологической активностью органических соединений* - с другой. В данной работе исследованы оротаты калия и магния, которые относятся к препаратам для лечения и профилактики сердечно-сосудистых заболеваний. Механоактивация проводилась в шаровой планетарной мельнице АГО-2.

Частицы механоактивированных (МА) порошков имеют размеры 20-60 нм. МА оротат калия сохраняет кристаллическую структуру, а оротат магния переходит в аморфное состояние. Согласно данным NEXAFS и РФЭС с синхротронным излучением при механоактивации происходит изменение таутомерной структуры оротат-аниона:



Определены растворимость и скорость растворения МА оротатов в воде и водных растворах с разной pH. Анализ концентрационной зависимости ИК-спектров, температурной и концентрационной зависимости капиллярной вязкости и плотности свидетельствует, что таутомеры оротатов сохраняются в водных растворах в течение длительного времени. Обсуждается структурное состояние водных растворов.

Исследования методом микроэлектрофореза на живых клетках и опыты на модельных животных<sup>1</sup> показали, что наибольшая биологическая доступность наблюдалась для гидроксиформ оротатов. Обсуждаются механизмы действия таутомеров оротатов на живые организмы.

### Литература

1. Канунников М.М., Ладьянов В.И., Михайлова С.С., Пермиков А.А., Соловьев А.А., Мухгалин В.В., Аксенова В.В., Чучкова Н.Н. *Патент 2541806 РФ*, 2013.

## АРКТИЧЕСКИЕ БУРЫЕ ВОДОРОСЛИ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ИСТОЧНИК БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ АМИНОКИСЛОТ

**Каплицин П.А., Боголицын К.Г., Дружинина А.С., Овчинников Д.В.,  
Паршина А.Э., Шульгина Е.В.**

*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, 163002,  
Архангельск, набережная Северной Двины, 17, e-mail: platonkaplicin@yandex.ru*

В последнее время немалое внимание уделяется биологически активным белкам макроводорослей. Белки бурых водорослей содержат все незаменимые для человека аминокислоты, за исключением триптофана. Белки бурых водорослей могут быть интересным источником ингредиентов для функциональной косметики и фармацевтических препаратов.

Целью данного исследования было определение аминокислотного состава и общего содержания азота в 25 образцах бурых водорослей (*Saccharina latissima*, *Laminaria digitata*, *Fucus vesiculosus*, *Ascophyllum nodosum*, отобранных на 3 точках Белого моря и 5 точках Баренцева моря, в ходе комплексной научно-исследовательской экспедиции «Арктический Плавающий университет».

Аминокислотный состав определялся на аминокислотном анализаторе Biochrome 30+. Содержание общего азота определялось на элементном анализаторе Euro EA - 3000.

Суммарное содержание аминокислот в исследованных видах варьируется от 3,9 до 10,1% масс. Наибольшим содержанием характеризуется вид *l. digitata* (5,6-9,6% масс), наименьшим – *a. nodosum*. В образцах бурых водорослей были обнаружены 20 аминокислот, в том числе 9 из 10 незаменимых. При этом доля незаменимых аминокислот, составляла в среднем 39,9% от общего содержания аминокислот для ламинариевых водорослей и 37,1% для фукусовых. В исследованных образцах соотношение основных аминокислот примерно одинаково, отличается лишь их суммарное содержание. Коэффициент пересчета общего азота в белок 5,6 для *s. latissima*, *l. digitata*, *f. vesiculosus* и 4,4 для *a. nodosum*.

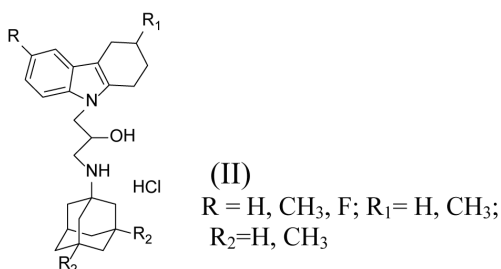
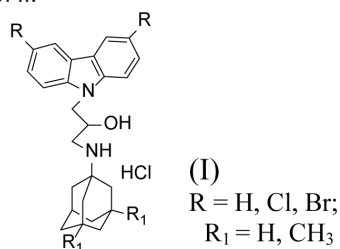
Научно-исследовательская работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ 4.1288.2014/К. С использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (уникальный идентификатор работ RFMEFI59414X0004, соглашение 14.594.21.0004 от 15 августа 2014 года). При поддержке гранта министерства образования и науки Российской Федерации 16-33-00243.

## КОНЬЮГАТЫ КАРБАЗОЛОВ И АМИНОАДАМАНТАНОВ КАК ИНГИБИТОРЫ БУТИРИЛХОЛИНЭСТЕРАЗЫ И БЛОКАТОРЫ NMDA-РЕЦЕПТОРОВ

**Ковалева Н.В., Махаева Г.Ф., Болтнева Н.П., Луцкекина С.В.,  
Габрельян А.В., Григорьев В.В., Горева Т.А., Епишина Т.А., Аксиненко А.Ю.,  
Соколов В.Б., Бачурин С.О.**

*Институт физиологически активных веществ РАН,  
142432, Черноголовка, Северный проезд, 1, e-mail: kovalevanv@ipac.ac.ru*

Текущий стандарт лечения болезни Альцгеймера рекомендует комбинацию ингибиторов холинэстераз с антагонистом NMDA-рецепторов мемантином, что является более эффективным по сравнению с отдельным использованием холинэргических и глутаматергических препаратов. Нами были синтезированы конъюгаты карбазолов и тетрагидрокарбазолов с аминокислотами адамантана – аналогами мемантина общей формулы I и II.



В опытах *in vitro* исследован эстеразный профиль конъюгатов I и II и их способность блокировать сайты связывания МК-801 и ифенпродила NMDA-рецепторов. Показано, что соединения эффективно и селективно ингибируют бутирилхолинэстеразу (БХЭ) с IC<sub>50</sub> в диапазоне 2 - 40 мкМ и очень слабо ингибируют ацетилхолинэстеразу и карбоксилэстеразу. Методом молекулярного докинга показано связывание соединений в области периферического анионного центра БХЭ.

Обнаружено, что конъюгаты I и II эффективно блокируют участок связывания ифенпродила NMDA-рецепторов, на который мемантин не действует, что предполагает наличие у соединений свойств когнитивного стимулятора и усилителя памяти. Таким образом, сочетание в одном соединении свойств ингибитора БХЭ и блокатора участка связывания ифенпродила может привести к существенному усилению его когнитивно-стимулирующих свойств при отсутствии нежелательных побочных эффектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 14-23-00160.

## ПОЛУЧЕНИЕ МУККОАДГЕЗИВНЫХ ЛИПОСОМ ДЛЯ ДОСТАВКИ ПРОТИВОВИРУСНЫХ ПРЕПАРАТОВ

**Кожихова К.В., Толстых Д.А., Миронов М.А.**

Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: k.v.kozhikhova@gmail.com

Повышение эффективности и биологической доступности действующих веществ является актуальной задачей современной фармакологии. Один из способов решения данной задачи заключается в разработке современных лекарственных носителей обеспечивающих стабильность, пролонгированное и адресное действие лекарственного препарата.

В данной работе осуществлен синтез комбинированных липосом, покрытых полисахаридной оболочкой на основе сшитого пектина, обладающего доказанными мукоадгезивными свойствами [1]. Химическая модификация полимера проводилась непосредственно на поверхности липосом с помощью реакции Уги в соответствии со схемой реакций на Рис.1.

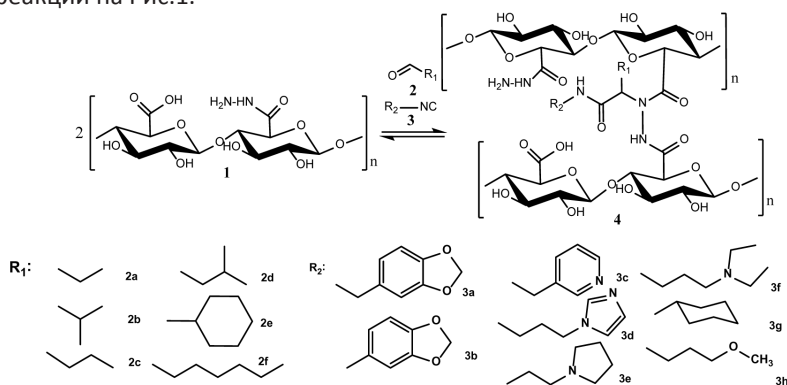


**Рисунок 1.** Схема реакций сшивки гидразида пектина **1** для получения модифицированного покрытия **4** на поверхности липосом.

В результате получены композитные носители с размером частиц от 180 – 220 нм с индексом полидисперсности меньше 0,2. Структура химически-сшитых полимеров была доказана с помощью методов <sup>1</sup>H ЯМР и ИК спектроскопии. Синтезированные носители были нагружены противовирусными веществами различной природы. Была изучена стабильность формы при хранении, эффективность загрузки и скорость высвобождения лекарств.

### Литература

1. Liu Z. and al. Polysaccharides-based nanoparticles as drug delivery systems // Advanced Drug Delivery Reviews. – 2008. – 60. – P. 1650–1662.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проектное финансирование, заявка 1626).

## ДОПИРОВАННЫЕ КАРБОНАТ-ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ КАК АКТИВНЫЙ БИОМАТЕРИАЛ ДЛЯ ОСТЕОГЕНЕЗА С ТРАНДЕРМАЛЬНОЙ СПОСОБНОСТЬЮ

Королева Л.Ф.

*Институт машиноведения УрО РАН,  
620049, Екатеринбург, Комсомольская, 34, e-mail: lq@imach.uran.ru*

Создание биологически активных материалов на основе неорганических фосфатов кальция, применяемых для замещения и восстановления костных тканей, а также для изготовления имплантов, является актуальным во всем мире. Традиционным материалом для этих целей является биосовместимая керамика на основе гидроксиапатита кальция. Однако все гидроксиапатиты, полученные различными методами, имеют существенный недостаток: им свойственны медленно текущие репаративные процессы костной ткани, и ни один из них не обладает транскдермальной активностью. Особенный интерес могут представлять вещества с транскдермальной активностью, применяемые для восстановления костной ткани. Целью работы является разработка основ синтеза биосовместимых нанодисперсных допированных карбонат-фосфатов кальция с транскдермальным и трансмембранным эффектом, влияющих активно на остеогенез. Проведенные медико-биологические исследования показывают, что биоматериал на основе нанодисперсных допированных  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  карбонат-фосфатов кальция обладает важным преимуществом перед другими биоматериалами на основе фосфатов кальция: упрочняет костную и зубную ткани в любом возрасте человека с транспортировкой вещества через кожу и восстанавливает костную ткань при переломах в более короткие сроки, чем с традиционными соединениями на основе фосфатов кальция. Это актуально для возрастного поколения людей, а также для космонавтов в условиях невесомости, когда начинается усиленный выход кальция из костной ткани. Механизм процесса синтеза биоматериала может быть отнесен к колебательным реакциям и включает несколько этапов. Реакция синтеза допированных нанодисперсных карбонат-фосфатов кальция, описана в [1,2].

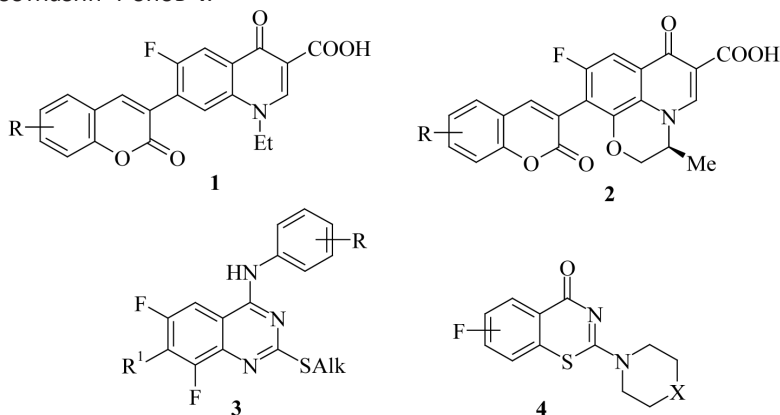
### **Литература**

1. Koroleva L.F. An oscillating mechanism in the synthesis of doped nanocrystalline calcium carbonate phosphates// Nanotechnologies in Russia. 2010. V. 5, No. 9–10. P. 635–640.
2. Королева Л.Ф. Биоматериал для активного остеогенеза с транскдермальной проницаемостью. Нанокристаллические допированные карбонат-фосфаты. Palmarium Academic Publishing, Deutschland/Германия, 2014, 70 с. ISBN: 978-3-639-80420-1.

**ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ, ОБЛАДАЮЩИЕ  
ПРОТИВОИНФЕКЦИОННОЙ АКТИВНОСТЬЮ****Котовская С.К.,<sup>а,б</sup> Мочульская Н.Н.,<sup>а</sup> Носова Э.В.,<sup>б</sup> Чарушин В.Н.<sup>а,б</sup>**<sup>а</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: SK-Kotovskaya-665@yandex.ru<sup>б</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19

Среди фторхинолонов и других фторированных гетероциклов найдены не только эффективные ингибиторы бактериальных инфекций, но и соединения, обладающие противотуберкулезной<sup>1</sup> и противовирусной<sup>2</sup> активностями. В данной презентации мы хотим сообщить о направленном синтезе фторированных гетероциклов с избирательной противоинфекционной активностью методами функционализации фторхинолонов через введение фрагментов природных соединений и синтеза аза- и тиа-аналогов фторхинолонов.

Разработаны эффективные методы синтеза новых фторсодержащих бензазин-ов: 6-(2'-Н-хромен-2'-он)-3'-замещенных би- и трициклических фторхинолонов **1** и **2**, 2-алкилтио-4-ариламино-6,8-дифторхиназолинов **3** и 2-циклоалкилимино-фторбензотиазин-4-онов **4**.



Будут обсуждаться результаты изучения туберкулостатической и противовирусной активности соединений **1-4**.

**Литература**

1. Vavrikova E., Polanc S., Kocavar M. et al. *Eur. J. Med. Chem.*, 2011, **46**, 4937.
2. Lucero B., Gomez C., Frugulhetti I. et al. *Biorg. Med. Chem. Lett.*, 2006, **16**, 1010.

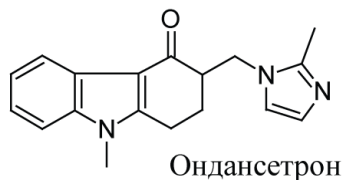
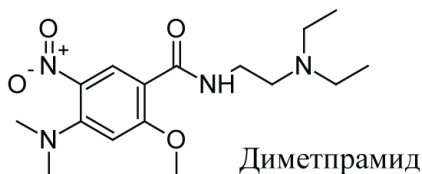
Работа выполнена при финансовой поддержке РФ (проект 15-13-00077) и Госзадания Минобрнауки РФ (проект 2458).

## ПИЛОТНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ КАК ШАГ К БИО-МЕДИЦИНСКИМ ИССЛЕДОВАНИЯМ ПРОТИВОРВОТНЫХ СРЕДСТВ

**Криворотов Д.В.,<sup>а</sup> Кузнецов В.А.,<sup>а</sup> Дулов С.А.,<sup>а</sup> Радилов А.С.,<sup>а</sup>  
Беловолов А.Ю.,<sup>б</sup> Рембовский В.Р.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>ФГУП «НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека» ФМБА России,  
188663, г.п. Кузьмоловский, ст. Капитолово, корп. № 93, e-mail: denhome@bk.ru  
<sup>б</sup>ФГУП «НПЦ «Фармзащита»» ФМБА России, 141400, Химки, Васьютинское, 11

Последние десятилетия характеризуются большими достижениями в фармакологии, в том числе и в расширении числа препаратов, обладающих противорвотной активностью, применяемых как при различных заболеваниях, так и при химических и лучевых поражениях организма человека. Оригинальным отечественным препаратом, применяемым в онкологии и экстремальной фармакологии, был «диметпрамид»<sup>1</sup>, утрата производства которого привела к замещению его ниши лекарственным препаратом «ондансетрон».



Ключевой интермедиат химического синтеза диметпрамида, определяет реализацию всей синтетической цепи<sup>2,3</sup>. Наше решение задачи его синтеза – пилотного селективного алкилирования 4-аминосалициловой кислоты, открывает перспективы диметпрамида, как современного лекарственного средства. Так медико-биологическое исследование эффективности готовых лекарственных форм диметпрамида, его сукцината<sup>3</sup> и ондансетрона показало, что таблетки 20 мг диметпрамида или его сукцината проявили высокую противорвотную эффективность в модели апоморфин-индуцированной рвоты у собак по сравнению с умеренной эффективностью 4 мг ондансетрона. Этот факт позволяет рассматривать их как потенциальные препараты для лечения рвоты, вызываемой воздействием цитостатических препаратов и ионизирующего излучения.

### Литература

1. Джаракьян Т.К., Шагоян М.Г. и др. Патент SU1022360, СССР, 1983.
2. Лернер О.М., Костюковский Я.Л. Патент SU387979, СССР, 1973.
3. Криворотов Д.В., Кузнецов В.А. и др. *Обзоры по клинической фармакологии и лекарственной терапии*, 2015, **13**, 84.

## СОЗДАНИЕ РАССАСЫВАЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

**Кузнецов В.А., Пестов А.В.**

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, 620990,  
Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: kuznetsov@ios.uran.ru*

В настоящее время, хирургические нити и имплантаты на основе синтетических биоабсорбируемых полимеров активно вытесняют изделия на основе классических материалов. В России производство биоабсорбируемых полимеров не превышает 500 кг/год и представлено производствами гомо- и сополимеров гликолида и d,l-/l-лактида (г. Екатеринбург), полигидроксibuтирата (г. Красноярск). Помимо них большую ценность в качестве медицинских материалов так же представляют гомо- и сополимеры на основе пара-диоксанона, ε-капролактона и триметиленкарбоната. Разработка методов синтеза указанных мономеров и эффективных инициаторов их полимеризации на основе доступного отечественного сырья являются важными задачами.

Нами разработаны новые методы синтеза пара-диоксанона из этиленгликоля, ε-капролактона окислением циклогексанона по реакции Байера-Вилдджера, новые бесфосгенные методы синтеза диалкил- и алкиленкарбонатов, в том числе триметиленкарбоната. Выходы мономеров составляют 70-80% при чистоте 100% по ГЖХ.

Разработаны иницирующая система и метод полимеризации пара-диоксанона, позволяющие получить полимер с молекулярной массой 450 тыс. Да. Из полученного полимера изготовлены образцы хирургической мононити.

Впервые исследованы комплексы хлорида олова(II) и (IV) с циклическими и линейными простыми эфирами в качестве инициаторов полимеризации лактонов, лактидов и циклических карбонатов в интервале температур 80-200°C. В виду высокой эффективности и возможности дешёвого синтеза из отечественного сырья, предложенные комплексы могут быть использованы для полимеризации лактидов, лактонов и циклических карбонатов в промышленных объёмах.

На основе полученных полимеров разработаны хирургические имплантаты, разработано и внедрено в производство покрытие для плетёных хирургических нитей.



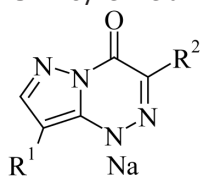
## АНТИГЛИКИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТРИАЗИНА

**Кузнецова В.А.,<sup>а</sup> Соловьева О.А.,<sup>а</sup> Ковалева А.И.,<sup>а</sup> Сапожникова И.М.,<sup>б</sup> Близник А.М.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Волгоградский государственный медицинский университет,  
400131, Волгоград, пл. Павших борцов, 1, e-mail: sysoeva\_va@mail.ru

<sup>б</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: i.m.sapozhnikova@urfu.ru

Производные триазины обладают широким спектром биологической активности<sup>4</sup>. В частности, для некоторых производных триазины показана антидиабетическая активность, связанная с ингибированием протеин тирозин фосфатазы (РТР1В)<sup>1</sup>, α-глюкозидазы<sup>3</sup> и инсулиномиметическим<sup>2</sup> эффектом. В связи с этим является актуальным изучение антигликирующей активности новых производных триазины.



$R^1 = \text{COOEt}, \text{COOH}, \text{CN}, \text{C}(\text{NH}_2)=\text{N-OH}$

$R^2 = \text{COOEt}, \text{NO}_2, \text{CN}, \text{NH}_2, \text{C}(\text{NH}_2)=\text{N-OH}, \text{C}(=\text{O})\text{NHC}(\text{CH}_3)_3,$

**Рисунок 1.** Общая структура синтезированных пиразоло[5,1-с]-1,2,4-триазинов

В результате изучения антигликирующей активности пиразоло[5,1-с]-1,2,4-триазинов было выявлено вещество АВ-19 ( $R^1=R^2=\text{COOEt}$ ), превышающее по активности вещество сравнения аминогванидин. При определении зависимости антигликирующего эффекта от концентрации показатель  $\text{IC}_{50}$  для АВ-19 и вещества сравнения составил 53,96 и 765,00 мкМ соответственно.

Таким образом, изученное вещество АВ-19, подавляющее неферментативное гликозилирование белков *in vitro*, может быть рекомендовано для дальнейшего фармакологического изучения в качестве средства профилактики осложнений сахарного диабета.

### Литература

1. Guertin K.R. et al. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2003, **13**, 2895.
2. Jung D.-W. et al. *Molecular BioSystems*, 2011, **7**, 346.
3. Rahim F. et al. *Bioorganic Chemistry*, 2015, **58**, 81.
4. Song Y. et al. *Current Pharmaceutical Design*, 2013, **19**, 1528.

Работа выполнена за счет средств гранта РНФ, проект 14-25-00139.

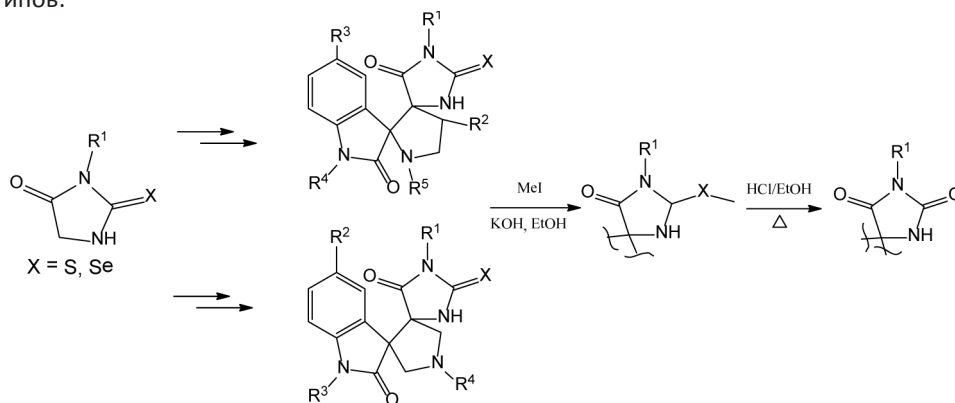
**СОЗДАНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ПРЕПАРАТОВ НА  
ОСНОВЕ ДИСПИРОПРОИЗВОДНЫХ 2-ОКСО, 2-ТИОКСО И 2-СЕЛЕНОКСО-  
ТЕТРАГИДРО-4Н-ИМИДАЗОЛ-4-ОНОВ**

**Кукушкин М.Е., Белоглазкина А.А., Мажуга А.Г., Белоглазкина Е.К. Зык Н.В.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: kukmevg@gmail.com*

В настоящее время актуальной является задача поиска непептидных низкомолекулярных ингибиторов белка MDM2, который, взаимодействуя с белком p53, являющимся опухолевым супрессором, подавляет его активность. Так в недавних исследованиях было установлено, что соединения, содержащие в своей структуре спироиндолиноновое ядро, способны эффективно блокировать белок-белковое взаимодействие p53-MDM2<sup>1</sup>.

Исходя из коммерчески доступных реагентов, в нашей лаборатории разработаны синтетические подходы к получению различных спироиндолинонов<sup>2</sup> двух структурных типов:

**Литература**

1. Ding K., Lu Y., Nikolovska-Coleska Z., Qiu S., Ding Y., Gao W., Stuckey J., Krajewski K., Roller P., Tomita Y., Parrish D.A., Deschamps J.R., Wang S. Structure-Based Design of Potent Non-Peptide MDM2 Inhibitors. JACS, 2005, V.127, 29, 10130.
2. Ivanenkov Y., Vasilevski S., Beloglazkina E., Kukushkin M., Machulkin A., Veselov M., Chufarova N., Vanzcool A., Zyk N., Skvortsov D., Khutornenko A., Rusanov A., Tonevitsky A., Dontsova O., Majouga A. Design, synthesis and biological evaluation of novel potent MDM2/p53 smallmolecule inhibitors. Bioorg.Med.Chem.Lett, 2015, V.25, 2, 404.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 14-34-00017.

## 3-АМИНО-ИЗОХИНОЛИНЫ - НОВЫЙ ФАРМАКОФОР ДЛЯ PDE4B

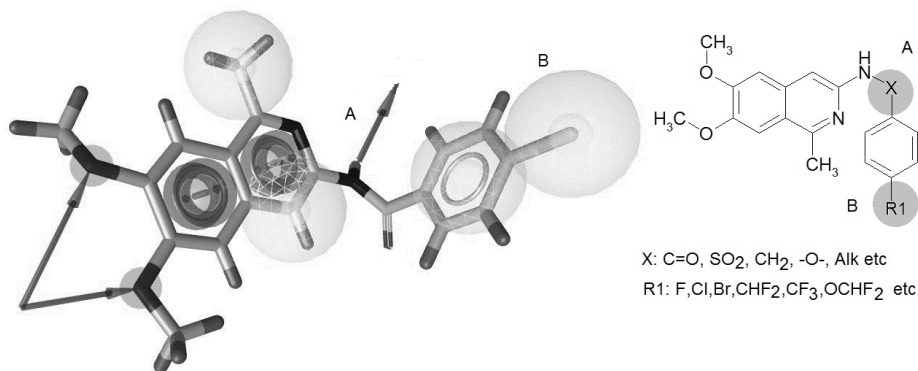
Лапа Г.Б.,<sup>a,б</sup> Моисеева Н.И.<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Российский онкологический научный центр им. Н.Н. Блохина,  
115478, Москва, Каширское шоссе, 24, e-mail: lapa\_g@mail.ru

<sup>б</sup>Российский национальный исследовательский медицинский университет  
им. Н.И. Пирогова, 117997, Москва, Островитянова, 1

Фосфодиэстеразы (PDE) интегрированы в протеиновую сингалосому для регуляции уровня циклических нуклеотидов (сAMP, сGMP) в разных отделах клетки.<sup>1</sup> PDE5A уже тестируют как мишень для химиотерапии рака<sup>1</sup>. Ранее мы установили, что 3-амино-изохинолины селективные ингибиторы PDE4B и тормозят рост опухолевых клеточных линий: HCT116, HKe3-mtKRAS, K562, T-47D с IC<sub>50</sub> в диапазоне 10 - 1 мМ.<sup>2</sup> PDE4B интегрированы в сингалосомы, локализованных в клеточных отделах с PAFAH1B1-dynein, NDEL1, ATP4 сигнальными путями.<sup>1</sup> Мы уже показали, что как 1-метил-3-амино-6,7-диметокси-изохинолин, так и пара-замещенный арил являются важными фрагментами фармакофора для этого фермента.<sup>2</sup>

Мы установили две новые части фармакофора для PDE4B на основе анализа SAR небольшой комбинаторной библиотеки 3-амино-изохинолинов и их цитотоксичности на линии лейкемии K562. Фармакофор определяли в LigandScout 4.0 после докинга лигандов (по протоколу Vina) в активный центр PDE4B (1xm4.pdb). Мы нашли, что электроноакцепторные заместители в фрагменте А снижают активность, а в фрагменте В повышают ее, при чем, объемные заместители в большей степени. Соединения отбирались путем сравнения с новым фармакофором, лучшие синтезированы для подтверждения этой модели.



### Литература

1. Maurice, D.H.; Ke, H.; Ahmad, F.; et al. *Nat Rev Drug Discov.*, 2014, **4**, 290.
2. Lapa, G.B.; Tsunoda, T.; Shirasawa, S.; et al. *Chem Biol Drug Des.*, 2016, **87**, 575.

## СИЛИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ГЛИЦЕРИНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЖИДКИХ И МЯГКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ

**Ларченко Е.Ю.,<sup>а</sup> Бойко А.А.,<sup>а</sup> Хонина Т.Г.,<sup>а</sup> Ряпосова М.В.,<sup>б</sup> Ларионов Л.П.,<sup>в</sup>  
Кадочников Д.М.,<sup>б</sup> Тарасенко М.Н.,<sup>б</sup> Серебрицкий П.М.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, С.Ковалевской, 22, e-mail: lena.larchenko@yandex.ru*

<sup>б</sup>*Уральский научно-исследовательский ветеринарный институт,  
620142, Екатеринбург, Белинского, 112а*

<sup>в</sup>*Уральский государственный медицинский университет,  
620028, Екатеринбург, Репина, 3*

Разработка новых лекарственных средств для медицинской, в том числе, ветеринарной, практики, обладающих высокой эффективностью и минимальным побочным действием, является актуальной задачей отечественной фармации.

В данной работе для получения жидких и мягких лекарственных форм были использованы силиловые эфиры глицерина различной функциональности (ди- и тетрафункциональные глицеролаты кремния)<sup>1</sup>.

Определены состав продуктов гидролитических превращений силиловых эфиров глицерина в водных и водно-глицериновых растворах, их реологические характеристики и стабильность. Установлено влияние концентрации силиловых эфиров глицерина, pH среды и температуры на время гелеобразования в водных системах.

Предложены оптимальные составы средств в виде жидких и мягких лекарственных форм для местного лечения заболеваний кожи, мягких тканей и слизистых оболочек различной этиологии, содержащие в оптимальных концентрациях силиловые эфиры глицерина и активные лекарственные добавки из класса антибактериальных, противогрибковых и антисептических средств<sup>2</sup>. Проведены первичные фармакологические исследования, показавшие безопасность применения и эффективность действия.

### **Литература**

1. Ларченко Е.Ю. Диметилсилиловые эфиры глицерина и их производные. Синтез и свойства: дис. канд.хим.наук: 02.00.03: УрФУ, Екатеринбург, 2015. - 124с.
2. Хонина Т.Г., Ларченко Е.Ю., Шадрина Е.В. и др. *Вопросы нормативно-правового регулирования в ветеринарии*, 2015, **2**, 165.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-00376 мол\_а.

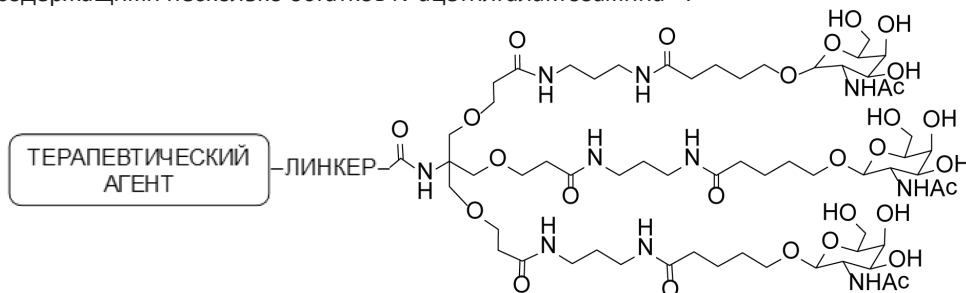
## СИНТЕЗ КОНЬЮГАТОВ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ АГЕНТОВ С ЛИГАНДАМИ АСИАЛОГЛИКОПРОТЕИНОВОГО РЕЦЕПТОРА

**Маклакова С.Ю., Шипулин Г.А., Зацепин Т.С., Белоглазкина Е.К., Зык Н.В.,  
Мажуга А.Г., Котелянский В.Э.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: maklakova.svetlana91@gmail.com*

Поиск систем для направленного транспорта лекарственных препаратов - одно из наиболее динамично развивающихся направлений медицинской химии. Такой подход к созданию препаратов позволяет увеличить эффективность и селективность их действия, снизить однократную дозу приема, сократить побочные эффекты.

Для адресной доставки биологически активных веществ в клетки печени удобной мишенью является асиалогликопротеиновый рецептор (ASGPR)<sup>1</sup>. На поверхности гепатоцитов он представлен в виде нескольких близко расположенных субъединиц, поэтому широкое применение находят конъюгаты терапевтических агентов с лигандами, содержащими несколько остатков *N*-ацетилгалактозамина<sup>1,2</sup>:



Данная работа посвящена оптимизации условий получения подобных векторных молекул, поиску новых структур, селективно связывающихся с рецептором, а также исследованию их биологической активности.

### Литература

1. Nair J.K., Willoughby J.L.S., Chan A., Charisse K., Alam M.R., Wang Q., Hoekstra M., Kandasamy P., Kel'in A.V., Milstein S., Taneja N., O'Shea J., Shaikh S., Zhang L., van der Sluis R.J., Jung M.E., Akinc A., Hutabarat R., Kuchimanchi S., Fitzgerald K., Zimmermann T., van Berkel T.J.C., Maier M.A., Rajeev K.G., Manoharan M., *J.Am.Chem.Soc.*, 2014, **136**, 16958.
2. Rensen P.C.N., van Leeuwen S.H., Sliedregt L.A.J.M., van Berkel T.J.C., Biessen E.A.L., *J. Med. Chem.*, 2004, **47**, 5798.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 14-34-00017.

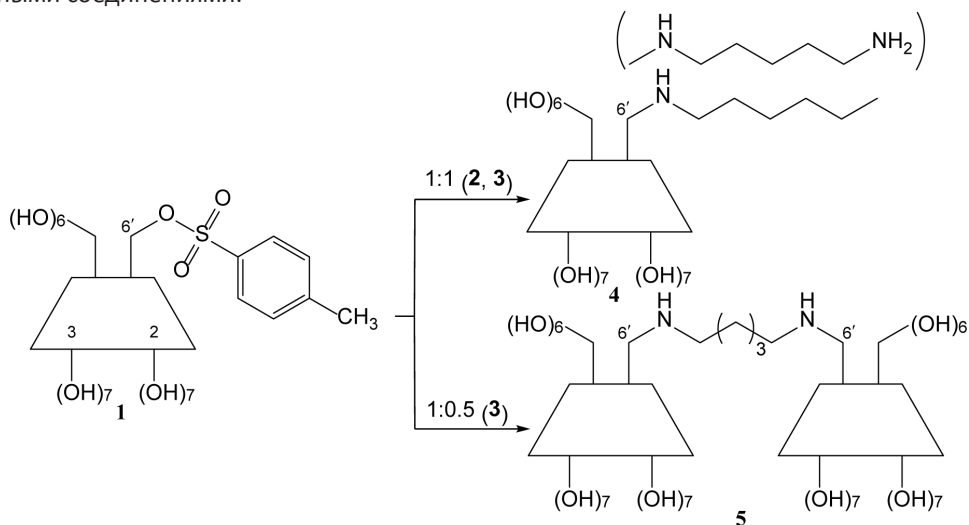
## СИНТЕЗ МОНОМЕРНЫХ И ДИМЕРНЫХ АМФИФИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕТА-ЦИКЛОДЕКСТРИНА И ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С РЯДОМ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Маленковская М.А.,<sup>а</sup> Баталова Т.А.,<sup>б</sup> Грачев М.К.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Московский педагогический государственный университет,  
119021, Москва, Несвижский переулок, 3, e-mail: mkgachev@yandex.ru

<sup>б</sup>Амурская государственная медицинская академия,  
675000, Благовещенск, Кузнецкая, 95

С применением 6-О-монотозильного производного бета-циклодекстрина **1**, гексан-1-амина **2** и гексан-1,6-диамина **3** получены наноразмерные амфифильные мономерные **4** и димерные (мостиковые) **5** соединения. В кислой среде производные **4** и **5** существуют в виде катионных (аммониевых) производных, что представляет особый интерес для последующего синтеза на их основе конъюгатов с фармакологически важными соединениями.



С привлечением двумерной спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и ROESY показано, что соединения **4** и **5** образуют в растворе достаточно прочные комплексы включения типа «гость-хозяин» с рядом лекарственных соединений [2-(4-изобутилфенил)пропионовой кислотой (лекарственное средство препарата «Ибупрофен») и с некоторыми другими].

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки РФ и при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00444.

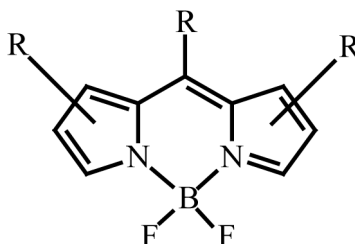
## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ БОДРИПИРРИНОВЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ КАК СЕНСОРЫ БИОСРЕД И БИОПРОЦЕССОВ

**Марфин Ю.С.,<sup>а</sup> Румянцев Е.В.,<sup>а</sup> Меркушев Д.А.,<sup>а</sup> Водянова О.С.,<sup>а</sup>  
Алексашина Е.Л.,<sup>б</sup> Томилова И.К.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
153000, Иваново, Шереметевский проспект, 7, e-mail: marfin@isuct.ru

<sup>б</sup>Ивановская государственная медицинская академия,  
153012, Иваново, Шереметевский проспект, 8

Одним из наиболее востребованных применений бордипиририновых люминофоров (BODIPY) в настоящее время является их использование в качестве высокочувствительных сенсоров или маркеров для биомолекул. Причем спектр ионов, соединений и реакций, для обнаружения которых могут быть использованы BODIPY, непрерывно растет. Нашей научной группой проводятся исследования по синтезу новых BODIPY и определению возможностей их применения для нужд молекулярной сенсорики. В докладе будут обсуждаться вопросы влияния биологически активных соединений в модельных системах и биологических пробах на спектральные и фотофизические свойства ряда BODIPY:



BODIPY, электронная система которых проявляет себя в сольватохромных эффектах и реагирует на специфические взаимодействия различной природы, могут быть «настроены» как сенсоры для различных объектов путем химической модификации природы заместителей дипириринового остова. В частности, нами показано, что введение объемных ароматических заместителей, обуславливающих проявление соединениями свойств флуоресцентных молекулярных роторов и сенсоров полярности, может быть использовано для оценки характеристик взаимодействия молекул с белками, органеллами клеток, а также при изучении процессов коагуляции крови. Также установлено, что флуоресценция водорастворимых BODIPY весьма чувствительна изменениям ионной силы раствора и его ионного состава. Возможные будущие применения таких эффектов будут обсуждены в докладе.

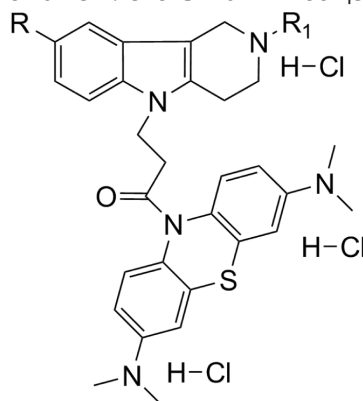
The work was financially supported by RFBR, projects 16-03-01028 and 15-33-20002.

**КОНЬЮГАТЫ  $\gamma$ -КАРБОЛИНОВ С МЕТИЛЕНОВЫМ СИНИМ КАК НОВЫЕ  
ИНГИБИТОРЫ ХОЛИНЭСТЕРАЗ И БЛОКАТОРЫ NMDA-РЕЦЕПТОРОВ**

**Махаева Г.Ф., Болтнева Н.П., Ковалева Н.В., Луцкекина С.В.,  
Габрельян А.В., Григорьев В.В., Епишина Т.А., Горева Т.В., Аксиненко А.Ю.,  
Соколов В.Б., Бачурин С.О.**

*Институт физиологически активных веществ РАН,  
142432, Черноголовка, Северный проезд, 1, e-mail: gmakh@ipac.ac.ru*

Мультифакторная природа нейродегенеративных заболеваний предполагает использование для их лечения препаратов, способных одновременно действовать на несколько биомишеней, участвующих в патогенезе. Синтезированы конъюгаты  $\gamma$ -карболинов с метиленовым синим общей формулы (I):



Исследована ингибиторная активность полученных конъюгатов в отношении ацетилхолинэстеразы (АХЭ), бутирилхолинэстеразы (БХЭ) и структурно близкого фермента карбоксилэстеразы (КЭ), а также их способность связываться с различными модуляторными участками NMDA-рецепторов. Показано, что конъюгаты эффективно ингибируют АХЭ и БХЭ с величинами  $IC_{50} = 0.1-30$  мкМ и очень слабо ингибируют КЭ, что указывает на отсутствие потенциальных лекарственных взаимодействий. По результатам молекулярного докинга соединения связываются в активном центре БХЭ, тогда как связывание с АХЭ происходит в области периферического анионного центра, что позволяет предположить их влияние на индуцируемую АХЭ агрегацию бета-амилоида. Конъюгаты (I) блокируют NMDA-рецепторы, причем все они обладают повышенным сродством к сайту связывания ифенпродила по сравнению с сайтом связывания МК-801. Полученные результаты показывают перспективность синтезированных конъюгатов для дальнейшей оптимизации в качестве мультитаргетных нейропротекторных препаратов для лечения нейродегенеративных заболеваний.

Работа выполнена за счет гранта РФФИ 14-23-00160.



**МАГНИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ Fe@C ДЛЯ МЕДИЦИНЫ И БИОЛОГИИ**

**Минин А.С.,<sup>а,б</sup> Уймин М.А.,<sup>а</sup> Ермаков А.Е.,<sup>а</sup> Бызов И.В.,<sup>а</sup> Улитко М.В.,<sup>б</sup>  
Абакумов М.А.,<sup>в</sup> Чехонин В.П.<sup>в,г</sup>**

<sup>а</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,

620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 18, e-mail: minin\_a@imp.uran.ru

<sup>б</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19

<sup>в</sup>Российский национальный исследовательский медицинский университет  
им. Н.И. Пирогова, 117997, Москва, Островитянова, 1

<sup>г</sup>Государственный научный центр социальной и судебной психиатрии  
им. В.П. Сербского, 119034, Москва, Кропоткинский, 23

Синтезированы оригинальные магнитные наночастицы, обладающие структурой железное ядро, покрытое гидрофобной углеродной оболочкой. Поверхность наночастиц (НЧ) была модифицирована карбокси- или аминогруппами для обеспечения стабильности в биологических средах. При помощи магнитометрических методов было показано, что аминированные частицы захватываются клетками культуры HeLa значительно более эффективно, чем карбоксилированные. Эксперименты *in vivo* показали, что и те, и другие наночастицы накапливаются преимущественно в печени и селезёнке. Острая токсичность не наблюдалась даже в дозах до 100 мг/кг частиц. При изучении при помощи МРТ было показано, что МР-контраст создаётся даже при относительно низких концентрациях НЧ в ткани, благодаря их высокой релаксивности -  $200 \text{ с}^{-1} \text{ мМ}_{\text{Fe}}^{-1}$ . Томограмма крысы до и после инъекции наночастиц в концентрации 1,3 мг/кг показана на рисунке 1 (А и В соответственно). Благодаря накоплению наночастиц в печени этот орган выглядит темнее (1А), чем печень животного из контрольной группы (1В).

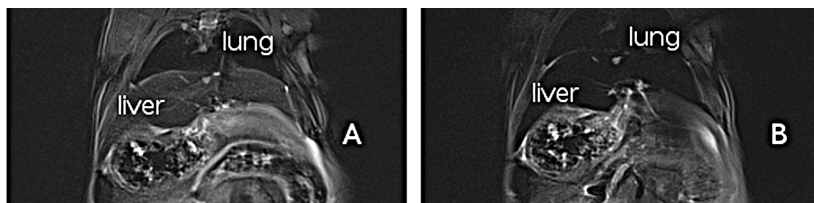


**Рисунок 1.** Томограмма контрольного животного (А) и экспериментального (В)

Fe@C наночастицы могут быть конъюгированы с терапевтическими агентами, что может быть применено в системах доставки лекарств для таргетной терапии вместе с *in vivo* контролем распределения наночастиц в тканях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-03-00949 и частично при поддержке КП УрО РАН 15-9-24-10 и КЦП УрФУ.

## НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ БЕЛКОВЫХ И СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ ОТ БАКТЕРИАЛЬНЫХ ЭНДОТОКСИНОВ

**Морозов А.С., Копицына М.Н., Карелина Н.В., Нуждина А.В., Бессонов И.В.**

*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,  
105005, Москва, 2-ая Бауманская, 5, e-mail: morozovas84@gmail.com*

Бактериальные эндотоксины (БЭ) – это высокотоксичные липополисахариды (ЛПС), содержащиеся в бактериальной стенке и выделяющиеся при её повреждении. При попадании в кровь они вызывают сильнейший иммунный ответ, что может привести к жизнеугрожающему состоянию.

В настоящий момент разработан ряд методов для удаления БЭ (депирогенизации) из различных сред. Для этих целей используют экстракцию, ультрацентрифугирование, аффинную и ионообменную хроматографию. Нами был разработан простой и эффективный способ депирогенизации белковых и солевых растворов с помощью полимерных гранул. Принцип действия заключается в специфическом взаимодействии лиганда, ковалентно привитого к макропористой матрице, с ЛПС. Данные по очистке трех белков и солевого раствора приведены в табл. 1. Содержание белков определяли биуретовым методом, концентрацию бактериального эндотоксина измеряли при помощи хромогенного ЛАЛ-теста.

**Таблица 1.** Эффективность полимерного сорбента для депирогенизации

| Белок      | pI  | Состав раствора                    | Содержание ЛПС после очистки (до очистки), ЕЭ/мл | Регенерация белка, % |
|------------|-----|------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------|
| -          | -   | NaCl, 0,9% (pH 6,8)                | < 0,03 (30)                                      | -                    |
| Цитохром с | 9,6 | трис-боратный буфер (0.1М, pH 8.3) | < 0,3 (30)                                       | > 90                 |
| Гемоглобин | 6,8 | фосфатный буфер (0.1М, pH 7.0)     | < 0,3 (30)                                       | > 80                 |
| БСА        | 4,7 | фосфатный буфер (0.1М, pH 7.0)     | < 0,3 (30)                                       | > 95                 |

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 16-14-00112.

## **ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩЕЕ ПРОИЗВОДСТВО МИКРОИСТОЧНИКОВ ДЛЯ БРАХИТЕРАПИИ РАКА ПРЕДСТАТЕЛЬНОЙ ЖЕЛЕЗЫ В ГНЦ РФ-ФЭИ**

**Мурашин К.А., Бурмистров М.В., Дунин А.В., Каргина Л.А., Нерозин Н.А.,  
Подсобляев Д.А., Ткачёв С.В., Шаповалов В.В., Яковщиц Ю.А.**

*Государственный научный центр Российской Федерации –  
Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского,  
249033, Обнинск, пл. Бондаренко, 1, e-mail: hotlab@ippe.ru*

Рак предстательной железы (РПЖ) в последние годы во многих странах является одним из наиболее часто встречающихся злокачественных новообразований у мужчин. В последние годы отмечается исключительно быстрый рост заболеваемости РПЖ, достигающий 3% в год, что позволяет прогнозировать удвоение числа регистрируемых случаев к 2030 году.

Одним из методов радикального лечения, локализованного РПЖ является внутритканевая лучевая терапия (брахитерапия). Методика основана на имплантации закрытых микроисточников, содержащих радионуклид йод-125 или палладий-103, остающихся в ткани железы на протяжении всего периода жизни. В США ежегодно выполняется более 50 тыс. таких операций. В России в 2011 году проведено 1050 имплантаций, а в 2012 году – 2200.

До последнего времени все источники поставлялись из-за рубежа, главным образом из Германии. В настоящее время в ГНЦ РФ-ФЭИ создан участок по производству отечественных микроисточников на основе йода-125. При создании участка были разработаны:

- технология нанесения йода-125 на серебряные активные вставки микроисточников;
- технология герметизации титановых оболочек микроисточников лазерной сваркой;
- технология дезактивации микроисточников и проверки на герметичность;
- технология сортировки микроисточников по активности;
- технология оплётки микроисточников в гирлянды (стренды) и их отверждения с помощью биорастворимых материалов;
- технология стерилизации стрендов;
- технология упаковки стрендов.

Достигнутые результаты позволят существенно сократить импорт микроисточников и в ближайшем будущем полностью от него отказаться.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГК «Росатом».

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СУШКИ ГАЛОБАКТЕРИЙ

**Мурзина Е.Д., Побережный Д.Ю., Бутырин С.П., Нагаева В.Е., Гордиенко М.Г.,  
Баурина М.М., Калёнов С.В.**

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
125047, Москва, Миусская пл., 9, e-mail: katrin840@mail.ru*

Биологически активные вещества (БАВ) галобактерий *Halobacterium salinarum*, такие как термостабильные ферменты, галоцины, каротиноиды, фосфолипиды, находят широкое применение в медицине, сельском хозяйстве. Актуальной является задача сохранения биомассы галобактерий в течение длительного времени в высушенном состоянии с минимизацией разрушения БАВ. Среди методов высушивания распылительная сушка выделяется экономической эффективностью, воспроизводимостью результата, что важно в массовом производстве. При высушивании повреждаются термолabile компоненты, что следует минимизировать и оценить.

Исследование распылительной сушки биомассы галобактерий проводили на лабораторной установке распылительной сушки В-290 компании ВÜСНІ, изменяя следующие параметры: температура сушки, расход сушильного агента, расход сжатого воздуха, подаваемого на форсунку и мощность работы перистальтического насоса. Сухие образцы были подвергнуты ряду лабораторных исследований, определяющих выживаемость культуры, отработана методика анализа ацетоновых экстрактов каротиноидов при помощи обратно-фазной ВЭЖХ: сравнение проводилось по пику основного каротиноида – бактериоруберина. Для описания найденных зависимостей проведен регрессионный анализ и построено уравнение линейной регрессии:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4$$

$x_1$  - температура сушильного агента на входе в камеру.

$x_2$  - расход сушильного агента.

$x_3$  - расход сжатого воздуха на форсунке.

$x_4$  - расход биомассы, подаваемой на сушку.

Полученный массив данных был обработан методом главных компонент, который позволил выявить корреляцию между факторами: способом культивирования, температурой и расходом сушильного агента, расходом сжатого воздуха и биосуспензии, подаваемых на форсунку, сроком хранения образцов, а также удельной скоростью роста и содержанием каротиноидов. По результатам опытов предложена интегральная характеристика состояния высушенных образцов в процессе хранения.

## ВЛИЯНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ УРАЦИЛА НА РЕГЕНЕРАЦИЮ КОСТНОЙ ТКАНИ

**Муринов Ю.И.,<sup>а</sup> Грабовский С.А.,<sup>а</sup> Кабальнова Н.Н.,<sup>а</sup> Егоров В.И.,<sup>б</sup>  
Валиуллин Л.Р.,<sup>б</sup> Рагинов И.С.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Уфимский институт химии РАН,  
450054, Уфа, проспект Октября, 71, e-mail: murinov@anrb.ru

<sup>б</sup>Федеральный центр токсикологической, радиационной  
и биологической безопасности, 420075, Казань, Научный городок-2

Поиск веществ, стимулирующих процессы посттравматической регенерации различных тканей, является актуальной проблемой. Среди стимуляторов регенерации тканей наиболее активно изучаются пиримидины. Пиримидиновые производные (метилурацил, пентоксил, цитрозин, оротовая кислота) показали хорошие результаты при клинико-экспериментальном исследовании их влияния на регенерацию костной ткани. Нами синтезированы 15 производных тиюрацила и урацила с различными заместителями при атомах углерода и азота пиримидинового кольца, которые испытаны как стимуляторы регенерации костной ткани (*in vivo* и *in vitro*). Несколько соединений проявили выраженную регенеративную активность рис.1.

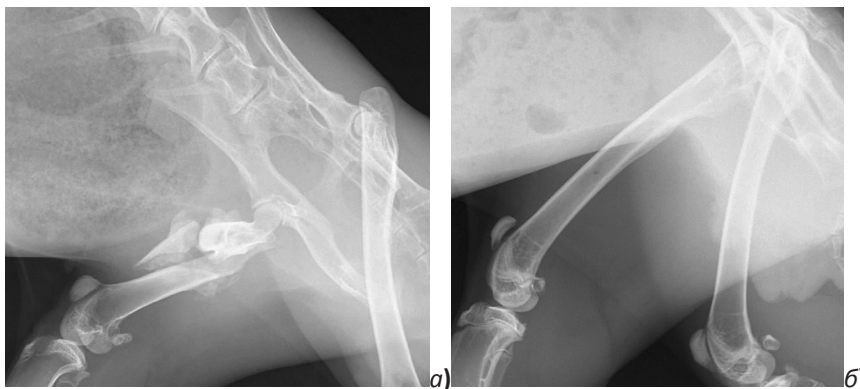


**Рисунок 1.** Рентгенограмма нижних конечностей кролика через 20 суток после нанесения дефекта в верхней трети правой бедренной кости: а - контрольное животное (оскольчатый перелом); б – носитель с производным урацила, дефект покрыт компактной костной тканью.

Оценка соотношения «структура-свойство» в ряду синтезированных соединений позволяет рекомендовать некоторые из них в качестве стимуляторов регенерации костной ткани для дальнейших фармакологических исследований.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда, соглашение 16-15-00141.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ФАРМАКОНАМИ ПУТЬ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Муринов Ю.И.,<sup>а</sup> Конкина И.Г.,<sup>а</sup> Шитикова О.В.,<sup>а</sup> Иванов С.П.,<sup>а</sup> Грабовский С.А.,<sup>а</sup>  
Козлов В.Н.,<sup>б</sup> Бачурин С.О.,<sup>б</sup> Юнусов М.С.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Уфимский Институт химии РАН,  
450054, Уфа, проспект Октября, 71, e-mail:irkonk@anrb.ru

<sup>б</sup>Институт физиологически активных веществ РАН,  
142432, Черноголовка, Северный проезд, 1, e-mail:bachurin@ipac.ac.ru

<sup>в</sup>Филиал Московского государственного университета технологий и управления  
им. К.Г. Разумовского, 453850, Мелеуз, Смоленская, 34, e-mail: bioritom@mail.ru

Как известно<sup>1</sup>, β-глицирризиновая кислота (GA), тритерпеновый гликозид из корней солодки *Glycyrrhiza glabra* или *Glycyrrhiza uralensis* (20β-карбокси-11-оксо-30-норолеан-12-ен-3β-ил-2-О-β-D-глюкопирануронозил-альфа-D-глюкопиранозидуроновая кислота) используется для молекулярного инкапсулирования лекарственных соединений. Это позволило для многих из них снизить терапевтические дозы, уменьшить побочные эффекты, расширить спектр биологической активности. Нами был синтезирован ряд клатратов GA, в частности, с алкалоидом, обладающим антиаритмическим действием, лаппаконитином, йодсодержащим соединением ароматической природы о-йодбензойной кислотой (о-BAI), действующим веществом препарата нейропротекторного действия 2,8-диметил-5[2'-(6''-метилпиридин-3''-ил)этил]-2,3,4,5-тетрагидро-1H-пиридо[4,3-b] индолом (DMPI) и др.<sup>2</sup>. Физико-химическими методами был определен состав и строение синтезированных клатратов. При изучении биологической активности супрамолекулярных комплексов было показано увеличение устойчивости лаппаконитина в составе клатрата с GA в условиях окислительного стресса, образование нетоксичных метаболитов о-BAI при введении молекулы в организм в виде клатрата, снижение токсичности при увеличении специфической активности DMPI. Полученные результаты свидетельствуют об эффективности использования GA в качестве молекулы «хозяина» для усиления действия востребованных в настоящее время фармаконов антиаритмического, нейропротекторного и антимикробного действия.

### Литература

1. Толстикова Т.Г., Толстиков А.Г., Толстиков Г.А. *Вестник РАН*, 2007. **77**, 867.
2. Конкина И.Г., Шитикова О.В., Лобов А.Н., Муринов Ю.И., Бачурин С.О. *Изв. АН. Серия химическая*, 2015, **6**, 1385.

Благодарим ЦКП «Химия» УФИХ РАН за предоставленное оборудование.

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НОВОГО ПРОТИВООПУХОЛЕВОГО ПРЕПАРАТА ОРМУСТИН

Мусяк В.В.,<sup>а</sup> Ганебных И.Н.,<sup>а</sup> Матвеева Т.В.,<sup>а</sup> Левит Г.Л.,<sup>а</sup> Шпрах З.С.,<sup>б</sup> Краснов В.П.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, С.Ковалевской, 22, e-mail: vvmusiyak@ios.uran.ru

<sup>б</sup>Российский онкологический научный центр им. Н.Н. Блохина,  
115478, Москва, Каширское шоссе, 24

Новый противоопухолевый препарат Ормустин, алкилнитрозомочевина (АНМ) на основе L-орнитина, представляет собой смесь изомеров положения нитрозогруппы (**1**, **2**). Противоопухолевое действие АНМ обусловлено их способностью к гидролитическому распаду в условиях организма с образованием реакционно-способных цитотоксических продуктов. Целью настоящей работы являлась идентификация соединений, образующихся в ходе гидролитического разложения изомеров **1** и **2** (рис. 1), и последующее установление механизма данной реакции.

Разложение смеси изомеров **1** и **2** проводили в течение 5,5 ч в условиях, близких к физиологическим (37 °С, трис-буфер pH 7,2). Идентификацию продуктов проводили методом масс-спектрометрии высокого разрешения. Установлено образование таких соединений, как  $\epsilon$ -изоцианато-орнитин **3**, 5-гидроксинорвалин **4**, 2-аминопентен-3(-4)овая кислота **5**,  $\epsilon$ -(имидазолидин-2-он-1-ил)орнитин **6** – через 0,5 ч после начала реакции; бис-(2-хлорэтил)мочевина **7** и 8-(2-хлорэтил)цитруллин **8** – через 1,5 и 2,5 ч после начала реакции, соответственно.

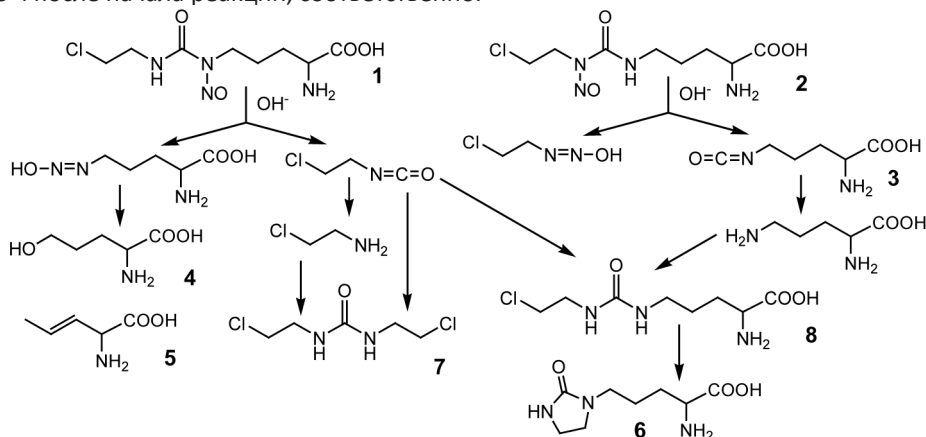


Рисунок 1. Предполагаемая схема гидролитического разложения изомеров Ормустина

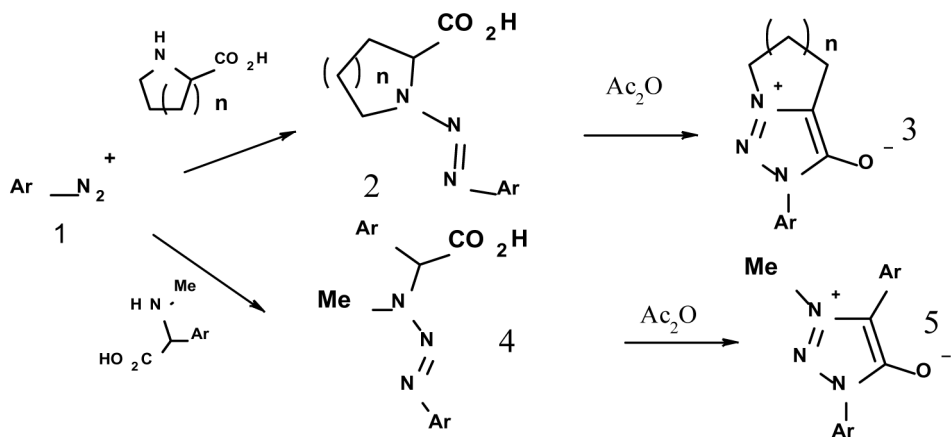
Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы УрО РАН (проект 15-21-3-5).

## СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ 1,2,3-ТРИАЗОЛИЙ-5-ОЛАТОВ

Нейн Ю.И., Глухарева Т.В., Хасанова К.М., Садовская К.А., Хажиева И.С., Хацко С.Л.,  
Колесникова Т.О., Моржерин Ю.Ю.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: yu.yu.morzherin@urfu.ru

Замещенные 1,2,3-триазол-3-илий-5-олаты являются ацилированными аналогами биологически активных 3,3-диалкил-1-(гет)арилтриазенов и могут обладать схожей биологической активностью. Было показано, что жирноароматические триазены ингибируют рост саркомы 180, рака молочной железы, проявляют ингибирующий эффект против вирусной лейкемии Френда. Мы предложили простой и удобный метод синтеза мезоионных производных 1,2,3-триазола реакцией внутримолекулярного ацилирования триазенов.<sup>1-2</sup> Последние были получены из N-замещенных аминокислот и арилдиазония.



В результате исследования соединений 3 и 5 в тестах «Открытое поле» и «Приподнятый крестообразный лабиринт» было показано, что исследуемое вещество значительно снижает как горизонтальную, так и вертикальную двигательную активность крыс опытной группы по сравнению с контролем. Таким образом, установлено, что 1,2,3-триазолий-5-олаты в дозе 50 мг/кг при однократном введении значительно изменяют основные показатели двигательной активности лабораторных животных, вызывая состояние, сходное с алкогольным опьянением.

### Литература

1. Nein J.I., Pospelova T.A., Bakulev V.A., Morzherin Yu.Yu. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2005, **41**, 940.
2. Khazhieva I.S., Demkin P.M., Nein J.I., Glukhareva T.V., Morzherin Y.Y. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2015, **51**, 199.



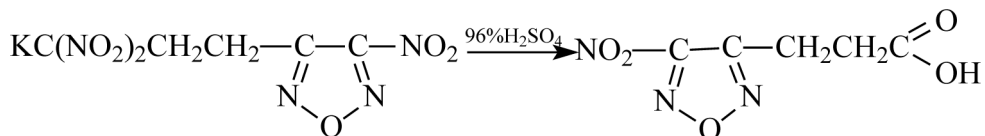
## СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ФУРАЗАНИЛПРОПАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

**Никитин В.Г., Гарипов А.Ф., Хайруллина Н.С., Хайруллин А.Р.,  
Гильманов Р.З., Хайрутдинов Ф.Г.**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
420015, Казань, Карла Маркса, 68, e-mail: wnik43@mail.ru*

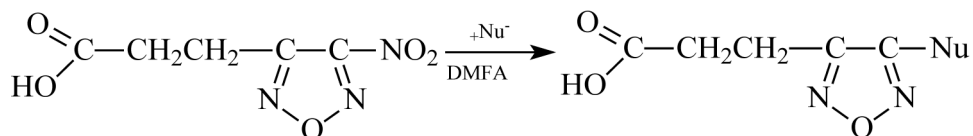
Разработана технология получения функционально замещенных фуразанилпропанкарбонновых кислот.

Нитрофуразанилпропанкарбонная кислота – исходный субстрат для синтеза функционально замещенных производных была получена на основе реакции кислотного гидролиза калиевой соли динитропропилнитрофуразана:

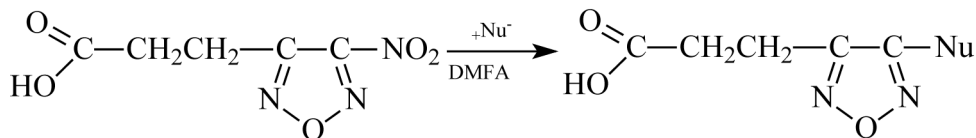


Показано, что выход нитрофуразанилпропанкарбонной кислоты на основе кислотного гидролиза в сильной степени зависит от концентрации кислоты, взятой для гидролиза, и колеблется от 42% до 64%.

Нитрофуразанилпропанкарбонная кислота была идентифицирована синтезом на ее основе сложных эфиров по схеме:



Обнаружено, что нитрогруппа в 3-положении фуразанового цикла является подвижной и легко вступает в реакции нуклеофильного замещения:



Показано, что функционально замещенные фуразанилпропанкарбонные кислоты обладают фунгистатическим и бактериостатическим действием.

## БИОДОСТУПНЫЙ КОМПЛЕКС МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ЯИЧНОЙ СКОРЛУПЫ В СОСТАВЕ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ

**Никольский В.М., Беляева С.А., Логинова Е.С., Толкачева Л.Н.**

*Тверской государственный университет,  
170100, Тверь, Желябова, 33, e-mail: p000797@mail.ru*

Создана фармацевтическая композиция биодоступного минерального комплекса этилендиаминдиянтарной кислоты (ЭДДЯК) с микроэлементами яичной скорлупы<sup>1</sup>.

В композиции к 1-2 мас. ч. минерального комплекса ЭДДЯК с яичной скорлупой добавляются вспомогательные вещества из расчета 6-20 мас. ч. В качестве вспомогательных веществ использованы лактоза, сахароза, глюкоза, ацетилфосфатцеллюлоза, глицин. В композицию добавлены двуокись титана и гелеобразующие компоненты (агар, пектин, желатин), а также жидкие сиропы и природные ароматизирующие вещества (экстракт лимона, апельсина, клюквы).

Преимущества такой рецептуры заключаются в том, что её основой являются устойчивые комплексы микроэлементов яичной скорлупы с ЭДДЯК. Высокая дентатность обеспечивает минимальный расход лиганда на единицу микроэлемента, т.е. на создание растворимой формы комплекса микроэлементов используется 3,6 мас. ч. скорлупы и только 1 мас. ч. ЭДДЯК. Устойчивость усвояемых комплексов, например,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , в 10-100 раз выше, чем с традиционными лигандами<sup>2</sup> (табл.). Кроме того, используемый минеральный комплекс этилендиаминдиянтарной кислоты с микроэлементами яичной скорлупы водорастворим, в отличие от просто измельченной нерастворимой в воде яичной скорлупы.

| Лиганд           | Металл-комплексообразователь |                  |                  |                  |                  |
|------------------|------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                  | $\text{Ca}^{2+}$             | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Fe}^{2+}$ | $\text{Mn}^{2+}$ | $\text{Zn}^{2+}$ |
| Глицин           | 0.75                         | 8.25             | 7.50             | -                | -                |
| Лимонная кислота | 1.15                         | 2.26             | 2.12             | 2.08             | 1.25             |
| ЭДДЯК            | 4.23                         | 18.46            | 10.89            | 8.67             | 13.21            |

### Литература

1. Копич Н.И., Никольский В.М., Логинова Е.С., Толкачева Л.Н. *Патент 2543352 РФ*, 2015.
2. Семенова Н.В., Помозова И.Б., Семенов А.В. *Патент 2104012 РФ*, 1998.

## КОМПЛЕКСЫ Pt(IV), СОДЕРЖАЩИЕ ИНГИБИТОР ГЛИКОЛИЗА

**Носова Ю.Н.,<sup>а</sup> Зенин И.В.,<sup>а</sup> Тафеенко В.А.,<sup>а</sup> Асланов Л.А.,<sup>а</sup> Антоненко Т.А.,<sup>а</sup>  
Милаева Е.Р.,<sup>а</sup> Назаров А.А.,<sup>а</sup> Фотеева Л.С.,<sup>б</sup> Тиммербаев А.Р.,<sup>б</sup>  
Задорожная О.И.,<sup>в</sup> Фетисов Т.И.,<sup>в</sup> Кирсанов К.И.<sup>в</sup>**

<sup>а</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: nosovayulia@yahoo.com

<sup>б</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,  
119991, Москва, Косыгина, 19

<sup>в</sup>Российский онкологический научный центр им. Н.Н. Блохина,  
115478, Москва, Каширское шоссе, 24

Противоопухолевые комплексы Pt(IV) представляют большой интерес ввиду большей стабильности и меньшей общей токсичности по сравнению с соединениями Pt(II). Повышение их активности и селективности может быть достигнуто за счет введения биологически активного органического лиганда. На основе лонидамина, являющегося специфическим ингибитором гликолиза, были получены аналоги химиотерапевтических препаратов цисплатина и оксалиплатина.

Соединения охарактеризованы методами ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ), масс-спектрометрии и данными элементного анализа. Структура аналога оксалиплатина установлена методом РСА (рис. 1). Цитотоксичность полученных комплексов Pt(IV) изучена по отношению к линиям раковых клеток человека (A549, SW480, MCF7). Все соединения проявляют существенно большую активность, чем исходный лонидамин или цисплатин. Просматривается взаимосвязь между липофильностью и цитотоксичностью.

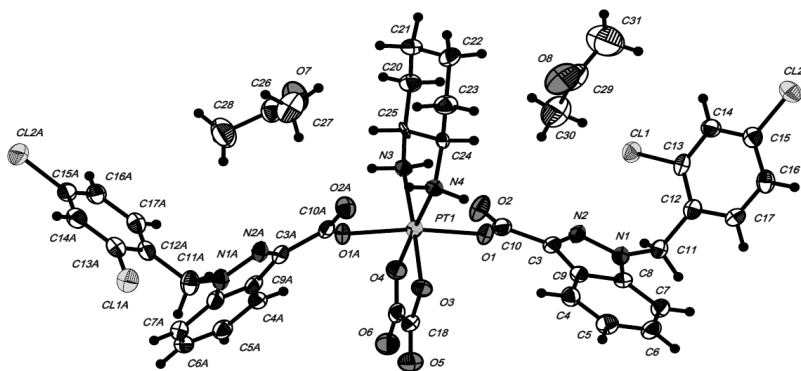


**Рисунок 1.** Молекулярная структура комплекса Pt(IV) на основе лонидамина

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 16-03-00743 (синтез и изучение цитотоксичности), 16-33-60230 мол\_а\_дк и 16-33-00373 мол\_а (биоаналитические исследования).

## **ГЕТЕРОГЕННЫЕ БИОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ МУЛЬТИФЕРМЕНТНОГО ГЛИКОЛИТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА TRICHODERMA VIRIDE ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕБИОТИКОВ**

**Ожимкова Е.В., Долуда В.Ю., Сульман Э.М., Ущаповский И.В.**

*Тверской государственный технический университет, 170026, Тверь, набережная А.  
Никитина, 22, e-mail: sulman@online.tver.ru*

На сегодняшний день пребиотики широко используются при производстве функциональных продуктов питания, а также при создании систем доставки лекарственных средств и различных биоимплантов. Для промышленного получения пребиотиков может быть успешно использована биокаталитическая деградация гетерополисахаридных субстратов иммобилизованными энзимами.

В работе синтезирована гетерогенная каталитическая система, активный компонент которой – ферментный комплекс *Trichoderma viride* - присоединен к поверхности модифицированного нерастворимого органического носителя – полимерного носителя SEPABEADS EC-NA 403 - методом молекулярной сшивки полифункциональными реагентами. Для изучения физико-химических свойств оптимальной каталитической системы были использованы методы инфракрасной Фурье-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота и рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

Для проведения кинетических экспериментов использован реактор с возвратно-поступательным качанием, обеспечивающий условия процесса, исключающие внешнедиффузионное торможение. Для исследования операционной стабильности полученная каталитическая система была использована в последовательных опытах по гидролизу растительных гетерополисахаридов (ксилана, гликанов льна обыкновенного и валерианы лекарственной). Пробы гидролизатов, содержащие олигосахариды, анализировались методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Исходя из анализа кинетических зависимостей и значений констант скоростей, была выдвинута гипотеза о незначительном влиянии иммобилизации на активность ферментного комплекса. Синтезированная каталитическая система пригодна для повторного использования (не менее 10 раз) и может быть использована для гидролиза растительных гликанов с целью получения олигосахаридов различной степени полимеризации.

## КОМПЛЕКС ВКЛЮЧЕНИЯ 2-ГИДРОКСИПРОПИЛ- $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНА С БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМ ПРОИЗВОДНЫМ 1,3,4 – ТИАДИАЗОЛА

**Ольхович М.В., Шарапова А.В., Блохина С.В., Перлович Г.Л.**

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,  
153045, Иваново, Академическая, 1, e-mail: omv@isc-ras.ru*

Результаты фармакологического изучения показали, что N-(5-Этил-1,3,4-тиадиазола-2-ил)-4-нитробензамид обладает высокой противовоспалительной, бронхолитической, антиастматической и противотуберкулезной активностями, не уступающей, а в некоторых случаях превосходящей известные применяемые в медицине препараты<sup>1</sup>. Основной проблемой создания лекарственных форм с использованием данного соединения является его крайне низкая растворимость в воде. 2-Гидроксипропил- $\beta$ -циклодекстрин (2ГП- $\beta$ -ЦД) широко используется для инкапсулирования лекарственных препаратов, благодаря высокой растворимости в воде и уникальной способности к комплексообразованию с молекулами различных органических веществ.

Целью данного исследования является получение комплекса включения биологически активного соединения с 2-гидроксипропил- $\beta$ -циклодекстрином, исследование его водной растворимости и устойчивости.

Для изучения процесса солюбилизации были получены диаграммы фазовой растворимости соединения в буферном растворе, содержащем различные концентрации 2ГП- $\beta$ -ЦД в интервале температур 298-317 К. Установлено, что присутствие в растворе 2ГП- $\beta$ -ЦД в количестве 0.09 моль/литр увеличивает растворимость соединения в 47 раз. Линейность полученных фазовых диаграмм указывает на формирование комплексов включения со стехиометрией 1:1, что было подтверждено методом Джоба. На основании экспериментальных данных рассчитаны константы устойчивости комплексов включения и основные термодинамические параметры их образования. Результаты данной работы показали возможность использования 2ГП- $\beta$ -ЦД для значительного увеличения растворимости, а следовательно, биодоступности исследуемого соединения в водных системах.

### **Литература**

1. Сернов Л.Н., Скачилова С.Я., Желтухин Н.К. и др. Патент 2448961 РФ, 2012.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-43-03085р\_центр\_а.

## **ВИРТУАЛЬНЫЙ СКРИНИНГ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ И ТОКСИЧНОСТИ НОВЫХ ПРЕПАРАТОВ, ПРОИЗВОДНЫХ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА**

**Омарова Р.А., Бошкаева А.К., Рахимбаев Э.**

*Казахский национальный медицинский университет им. С.Д. Асфендиярова,  
050000, Алматы, Казахстан, Толе би, 94, e-mail: omarova-r@list.ru*

Особое внимание на современном этапе развития фармацевтической индустрии уделяется методам компьютерного конструирования лекарственных соединений, что обусловлено в основном экономическими факторами: значительно сокращаются время и стоимость разработки. Одним из этапов такого процесса является виртуальный скрининг, представляющий собой вычислительную процедуру, которая включает автоматизированный просмотр базы данных химических соединений и отбор тех из них, для которых прогнозируется наличие желаемых свойств<sup>1</sup>. В настоящее время для решения этих задач активно применяются методы QSAR<sup>2</sup>.

Целью исследования является проведение расчетов фармакологических свойств и токсичности новых производных дигидрокверцетина.

В качестве объектов исследования были взяты 18 соединений, производных дигидрокверцетина, представляющих собой химические модификации с введенным в его структуру радикалом бензоилхлоридом, встроенным в различные положения исходной молекулы. В качестве эталона был взят биофлавоноид дигидрокверцетин - известный в Европе также как «Таксифолин» (Taxifolin). Производные дигидрокверцетина проверяли на антиоксидантную, антимуtagenную, гемостатическую, вазопрогекторную и др. виды фармакологической активности, а также оценивали защитные свойства от свободных радикалов. Для определения мутагенности использован тест Эймса, а канцерогенность определяли на основе набора данных Antares. В результате исследований было установлено, что изменение положения одного и того же радикала в пределах одного гетероцикла не влияет на изменение фармакологических свойств. Количество вводимых в формулу радикалов сильно влияет на проявление фармакологических свойств. В целом для дальнейшей работы из 18 соединений были отобраны 4.

### ***Литература***

1. Хельтэе Х.-Д., Зиппл В., Роньян Д., Фолькерс Г. Молекулярное моделирование: теория и практика. – М.: Бином, Лаборатория знаний, 2013. – 216с.
2. Verma J., Khedkar V.M., Coutinho E.C. *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 2010, **10**, 95.

## ПОИСК ЭФФЕКТИВНЫХ ИНГИБИТОРОВ БЕЛКОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ MDM2-P53 В РЯДУ ТИАЗОЛИДИН-4-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

**Осипов В.Н.,<sup>а</sup> Балаев А.Н.,<sup>а</sup> Ручко Е.А.,<sup>а</sup> Колотаев А.В.,<sup>б</sup> Фролова С.Ю.,<sup>б</sup>  
Барышникова М.А.,<sup>в</sup> Хачатрян Д.С.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>АО «Фарм-Синтез», 111024, Москва, Кабельная 2-я, 2/46,  
e-mail: vosipov@pharm-sintez.ru

<sup>б</sup>ФГУП «Государственный ордена Трудового Красного Знамени  
НИИ химических реактивов и особо чистых химических веществ «ИРЕА»,  
107076, Москва, Богородский вал, 3

<sup>в</sup>Российский онкологический научный центр им. Н.Н. Блохина,  
115478, Москва, Каширское шоссе, 24

Тиазолидиновый цикл, как известно, является основой многих биологически активных соединений с разнообразными свойствами, в том числе антибактериальными, антитуберкулёзными, антиоксидантными, антивирусными<sup>1-3</sup>. Особо стоит отметить, что производные тиазолидин-4-карбоновой кислоты проявили себя ингибиторами белка MDM2, который играет важную роль в блокировании функции белка p53, подавляющего развитие раковой опухоли.

Данная работа направлена на поиск новых противоопухолевых препаратов (ингибиторов MDM2) среди производных тиазолидин-4-карбоновых кислот. Проведен предварительный молекулярный докинг на компьютерной модели белка MDM2, что позволило создать сфокусированную библиотеку новых производных тиазолидин-4-карбоновых кислот. Синтезирован ряд тиазолидин-4-карбоновых кислот:

Изучены противоопухолевые свойства полученных соединений на различных линиях раковых клеток MCF-7, LNCap, PC3, HL60. Несколько соединений показали активность в микромолярном диапазоне<sup>4</sup>.

В дальнейшем будет проведено исследование производных тиазолидин-4-карбоновой кислоты на ингибирующую способность взаимодействия между белками p53 и MDM2 методом иммуноферментного анализа.

### **Литература**

1. Verma A., Saraf S.K. *Eur J. Med. Chem.*, 2008, **43**, 897.
2. Revelant G et al. *Eur J. Med. Chem.*, 2015, **94**, 102.
3. Nagasree K.P. et al. *Curr. Comput. Aided Drug Des.*, 2014, **10**, 274.
4. Заявка RU 2015148790 от 13.11.2015.

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СРЕДСТВА АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ НА БАЗЕ НАНОКЛАСТЕРНЫХ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ

**Остроушко А.А.,<sup>а</sup> Гагарин И.Д.,<sup>а</sup> Тонкушина М.О.,<sup>а</sup> Гржегоржевский К.В.,<sup>а</sup> Гетте И.Ф.,<sup>б</sup>  
Медведева С.Ю.,<sup>а,б</sup> Мухлынина Е.А.,<sup>а,б</sup> Улитко М.В.,<sup>а</sup> Данилова И.Г.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: alexander.ostroushko@urfu.ru

<sup>б</sup>Институт иммунологии и физиологии УрО РАН,  
620039, Екатеринбург, Первомайская, 106

Сферические пористые нанокластерные полиоксометаллаты (ПОМ)  $[\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{25}(\text{CH}_3\text{COO})_{12}\{\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}(\text{H}_2\text{O})_{91}]\cdot 150\text{H}_2\text{O}$  кеплератного типа ( $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ ) рассматриваются в качестве перспективных агентов адресной доставки лекарственных веществ. Проведены поэтапные исследования физико-химических свойств и биологического действия указанного соединения.  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$  растворим в воде, способен к образованию ассоциатов с водорастворимыми неионогенными полимерами, включая биологически совместимые, к которым относятся поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, полиэтиленгликоль. Полимеры формируют на поверхности ПОМ защитную оболочку. Установлено наличие ассоциации  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$  с водорастворимыми витаминами ( $\text{B}_1$ ), иммуномодулирующими препаратами, инсулином и другими белками. В экспериментах *in vitro* и *in vivo*, показана возможность электрофоретического чрескожного транспорта ПОМ и его ассоциатов. Создана математическая модель транспорта ПОМ в коже, показана возможность образования кожного депо ПОМ. При разных способах и сроках введения ПОМ в целом не накапливался в тканях и органах крыс, не вызывал существенных изменений состояния внутренних органов и не проявлял выраженной токсичности. Сохранение состава лейкоцитов и гистоновых белков в крови (признак отсутствия воспаления) и увеличение в печени и органах иммунной системы количества белков теплового шока (показателей адаптации) также подтверждает низкую токсичность ПОМ. Нельзя исключить возможность преодоления ПОМ гематотимического барьера, а эффект повышения уровня гемоглобина и содержания эритроцитов в крови указывает на поступление ПОМ в костный мозг. Получены данные о цитотоксичности ПОМ при изучении воздействия на культуры здоровых и трансформированных клеток. С использованием микроскопических методов исследована морфология клеточных мембран.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства образования и науки РФ, при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-03603 и Программы повышения конкурентоспособности УрФУ.



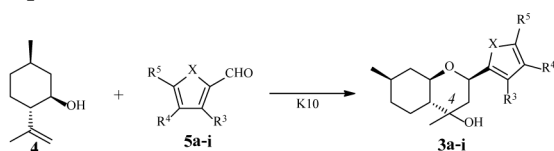
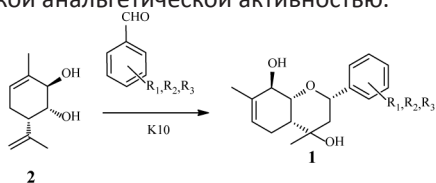
## СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ АНАЛЬГЕТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ (2*R*,4*aR*(*S*),7*R*,8*aR*)-4,7-ДИМЕТИЛ-2-ОКТАГИДРО-2*H*-ХРОМЕН-4-ОЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ИЗОПУЛЕГОЛА

Патрушева О.С.,<sup>а</sup> Ильина И.В.,<sup>а,б</sup> Назимова Е.В.,<sup>а</sup> Павлова А.В.,<sup>а</sup> Корчагина Д.В.,<sup>а</sup>  
Толстикова Т.Г.,<sup>а</sup> Волчо К.П.,<sup>а,б</sup> Салахутдинов Н.Ф.<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,  
630090, Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева, 9, e-mail: ilyina@nioch.nsc.ru

<sup>б</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
630090, Новосибирск, Пирогова, 2

Ранее нами было обнаружено, что гетероциклические соединения **1** с гексагидро-2*H*-хроменовым остовом, полученные в результате реакций монотерпеноида **2** с ароматическими альдегидами в присутствии монтмориллонитовой глины K10, обладают высокой анальгетической активностью.<sup>1</sup>



- 3a, 5a**  $X=O; R^3=R^4=R^5=H$   
**3b, 5b**  $X=S; R^3=R^4=R^5=H$   
**3c, 5c**  $X=O; R^3=R^4=H; R^5=Me$   
**3d, 5d**  $X=O; R^3=R^4=H; R^5=NO_2$   
**3e, 5e**  $X=S; R^3=R^4=H; R^5=Me$   
**3f, 5f**  $X=S; R^3=Me; R^4=R^5=H$   
**3g, 5g**  $X=S; R^3=R^4=H; R^5=Br$   
**3h, 5h**  $X=S; R^3=R^5=H; R^4=Br$   
**3i, 5i**  $X=S; R^3=R^4=H; R^5=NO_2$

В настоящей работе нами впервые были изучены реакции взаимодействия (–)-изо-пулегола **4** и (+)-неоизопулегола с фуран-2-карбальдегидом, тиофен-2-карбальдегидом и их производными в присутствии монтмориллонитовой глины K10. В результате был синтезирован набор гетероциклических соединений **3** с октагидро-2*H*-хроменовым остовом, и изучена их анальгетическая активность в тестах *in vivo*. Большинство веществ, полученных из (–)-изопулегола продемонстрировали существенную активность в тесте «уксусные корчи». Соединение **3b**, полученное из тиофен-2-карбальдегида продемонстрировало в данном тесте значительную активность в дозе 1 мг/кг уже через 15 мин после введения, причем анальгетический эффект наблюдался даже спустя 24 часа.

### Литература

1. Il'ina I., Mikhilchenko O., Pavlova A., Korchagina D., Tolstikova T., Volcho K., Salakhutdinov N., Pokushalov E. *Med. Chem. Res.* 2014, **23**, 5063.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-33-20198 мол\_а\_вед.

## СИНТЕЗ БИС-СУЛЬФИДОВ НА ОСНОВЕ МОНОТЕРПЕНОИДОВ И МОНОСАХАРИДОВ

**Пестова С.В., Измestьев Е.С., Рубцова С. А., Кучин А.В.**

Институт химии Коми НЦ УрО РАН,  
167982, Сыктывкар, Первомайская, 48, e-mail: pestova-sv@chemi.komisc.ru

Бис-сульфиды, имеющие в своем составе гликозидные фрагменты, широко используются в органическом синтезе функциональных единиц при получении дендримеров, как «искусственных гликопротеинов», в синтезе фотосенсибилизаторов, а также веществ с противотуберкулезной и антидиабетической активностью.

На основе монотерпеноидов *L*-ментола **1A** и борнеола **1B** и диацетонзащищенных галакто- **2a** и фруктопиранозы **2b** получены несимметричные бис-сульфиды **3**, в которых два атома серы связаны через этановый мостик. Синтезы проводили взаимодействием моносахаридных тиолов **4a** или **4b** с терпенилсульфанилэтилхлоридами **5A** или **5B** в разных комбинациях (рис.) с использованием каталитической системы Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/(Bu)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>I<sup>-</sup>. Независимо от моносахаридной составляющей выходы бис-сульфидов были максимальными с неоментильным фрагментом – 98% и минимальными с изоборнильным и диацетонфруктопиранозным фрагментом – 63%.

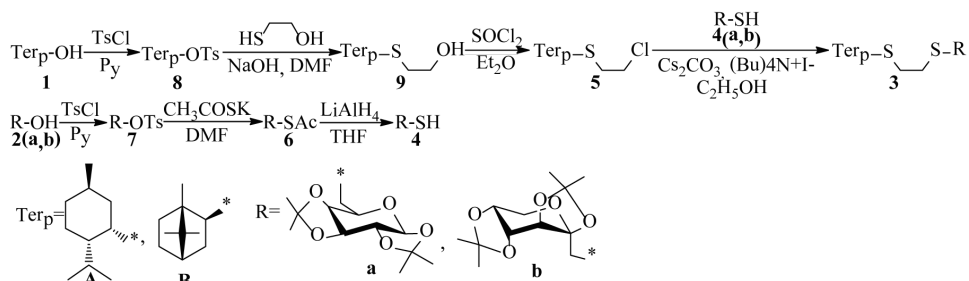


**Рисунок.** Синтез бис-сульфидов

Тиолы **4a** и **4b** получены замещением OH-групп диацетонзащищенных моносахаридов **2(a,b)** на группы SH в три этапа через стадию образования тiaoацетатов **6**, синтезированных из соответствующих тозилатов **7** (рис.). Соединения **5** получены из *L*-ментола **1A** и борнеола **1B** через терпеновые тозилаты **8** и спирты **9**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 13-03-01312\_a) и Уральского отделения РАН (проект 15-21-3-16).

## СИНТЕЗ 2-(АДАМАНТИЛ-1)-1,8-ДИГИДРОКСИНАФТАЛИНА И ОКСИМИРОВАНИЕ АДАМАНТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3- И 1,4-ДИГИДРОКСИНАФТАЛИНОВ

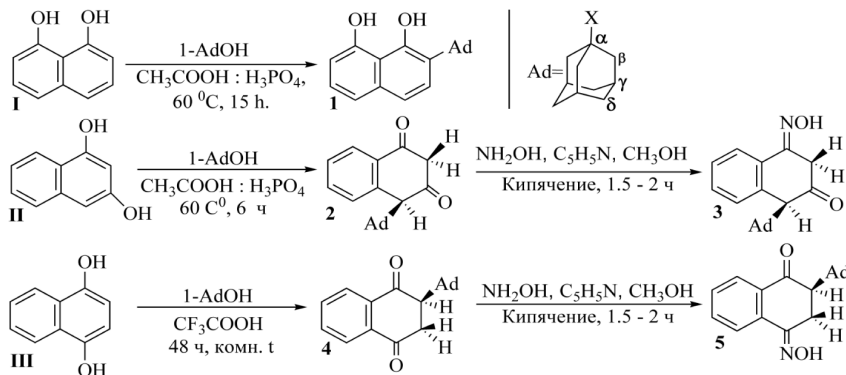
**Петерсон И.В.,<sup>а</sup> Свирская Н.М.,<sup>а</sup> Кондрасенко А.А.,<sup>а</sup> Рубайло А.И.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24, e-mail: Ivan.Peterson.Krsk@gmail.com

<sup>б</sup>Красноярский научный центр СО РАН, 660036, Красноярск, Академгородок, 50

Известно, что наибольшее количество веществ с адамантановым каркасом и установленной биологической активностью содержат в своей структуре ароматические и азотсодержащие фрагменты.<sup>1</sup>

Ранее нами были синтезированы и охарактеризованы адамантильные производные различных дигидроксиафталинов, включая деароматизированные 4-(адамантил-1)-2,4-дигидронафталин-1,3-дион (**2**) и 2-(адамантил-1)-2,3-дигидронафталин-1,4-дион (**4**).<sup>2</sup> В продолжение исследований нами разработан способ получения адамантильного производного 1,8-дигидроксиафталина (**I**) и оксимных производных соединений **2** и **4**. В результате синтезированы 2-(адамантил-1)-1,8-дигидроксиафталин (**1**), оксим 4-(адамантил-1)-2,4-дигидронафталин-3-он (**3**) и оксим 2-(адамантил-1)-2,3-дигидронафталин-1-он (**5**).



Строение соединений установлено с помощью ЯМР-спектроскопии (Bruker Avance III 600, КРЦКП СО РАН).

### Литература

1. Wanka L., Iqbal K., Schreiner P.R. *Chem. Review.* 2013, **113**, 3516.
2. Peterson I.V., Svirskaya N.M., Kondrasenko A.A., Rubaylo A. I. *Magn. Reson. Chem.* 2013, **51**, 762; *Magn. Reson. Chem.* 2015, **53**, 323.

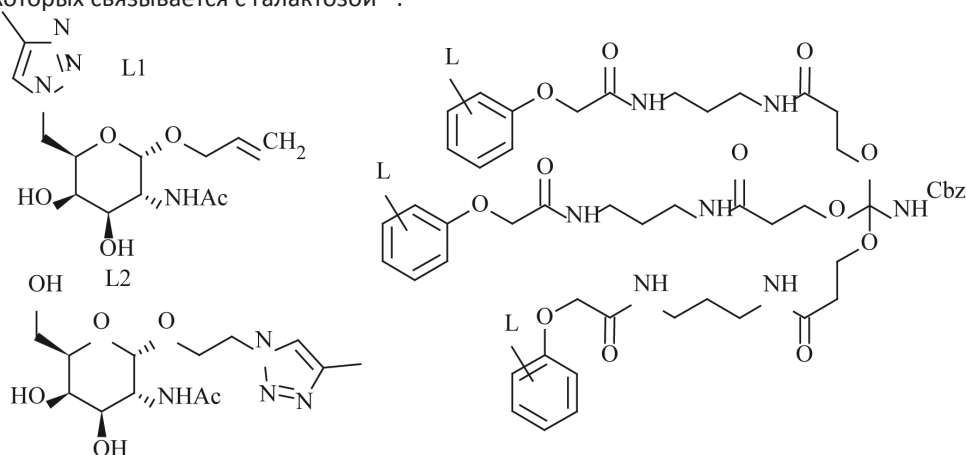
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 16-33-00094 мол\_а.

**НОВЫЕ ЛИГАНДЫ ASGP-РЕЦЕПТОРА ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ  
ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ПРЕПАРАТОВ**

**Петров Р.А., Мажуга А.Г., Белоглазкина Е.К., Петров С.А., Ондар Е.Э., Зык Н.В.**

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991,  
Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: petrovrostaleks@gmail.com

Гепатоцеллюлярная карцинома - наиболее распространенная опухоль печени, результат злокачественного перерождения гепатоцитов. Ежегодно в мире диагностируют более 600 000 случаев заболевания этим недугом<sup>1</sup>. Одним из наиболее перспективных путей увеличения эффективности химиотерапии является адресная доставка лекарств в клетки печени при помощи ASGP-рецептора гепатоцитов, распознающего производные галактозы. Данный рецептор расположен только на поверхности клеток печени и селективно связывается с гидроксильными группами в 3-ем и 4-ом положении галактозы. Внеклеточная часть белка состоит из трех субъединиц, каждая из которых связывается с галактозой<sup>2,3</sup>.



В рамках данной работы исследуются синтетические подходы к созданию конъюгатов показанного на схеме выше структурного типа, содержащих галактозные фрагменты, обладающих наибольшим сродством к рецептору,

**Литература**

1. Mamidyala S.K et al. *J. Am. Chem.Soc.*, 2012, **134**, 1978.
2. Dangi R. et al. *J. Microencapsul.*, 2014, **31**, 479.
3. Andre S. et al. *Org. Biomol. Chem.*, 2015, V. 13, **14**, 4190.

Работа выполнена при поддержке РНФ, грант 14-34-00017.

## ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГЕРБИЦИДА ГЛИФОСАТА

**Плотникова О.М., Рыкова А.И., Зернова Е.Е.**

*Курганский государственный университет,  
640669, Курган, Гоголя, 25, e-mail: plotnikom@yandex.ru*

Фосфорорганические соединения с фосфор-углеродной связью на основе фосфонатов получили особое распространение с открытием перегруппировки Арбузова и стали широко использоваться человеком как вещества с чрезвычайно высокой биологической активностью, в том числе как отравляющие вещества химического оружия. В современном мире самым распространенным представителем этих соединений является повсеместно применяемый гербицид глифосат – N-(фосфометил)глицин.

Информация о безопасности применения глифосата основывалась на данных об отсутствии у животных биохимических путей внедрения и низкой всасываемости через пищеварительный тракт и кожные покровы.<sup>1</sup>

Для глифосата доказана низкая острая токсичность для белых лабораторных мышей при пероральном введении и определена половинная летальная доза (3157 мг/кг) после внутримышечного введения.<sup>2</sup>

Биохимические исследования показали, однако, что однократное внутримышечное введение лабораторным мышам раствора глифосата в дозе 50 мг/кг приводило к повышению содержания в плазме крови общего фосфора и к снижению активности ферментов АЛТ и холинэстеразы.<sup>3</sup>

Нами изучено, что после однократного введения лабораторным мышам растворов глифосата содержание продуктов окислительной модификации белков в виде альдегидо- и кето-динитрофенилгидразонов в опытной группе относительно контроля была выше после введения глифосата в низких концентрациях ( $10^{-12}$  и  $10^{-15}$  моль/л), чем после введения в более высоких концентрациях ( $10^{-3}$  и  $10^{-6}$  моль/л), а малонового диальдегида – продукта перекисного окисления липидов – наоборот.

При исследовании активности гидролаз и оксидоредуктаз почв выявлено ингибирующее влияние глифосата на уреазу, фосфатазы и дегидрогеназы при содержании гербицида в почве от 1 до  $10^{-12}$  ПДК.

Таким образом, глифосат как в высоких, так и низких концентрациях может ингибировать ферментативную активность почв, действовать на гомеостаз теплокровных организмов, нарушая равновесные системы.

### **Литература**

1. Williams G.M., Kroes R., Munro I.C. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2000, **31**, 117.
2. Максимовских С.Ю., Кудрин Б.И., Евдокимов А.Н., Плотникова О.М. *АПК России*, 2015, **72**, 102.
3. Плотникова О.М., Кудрин Б.И., Евдокимов А.Н., Максимовских С.Ю. *Вестник Курганской ГСХА*, 2015, **3**, 41.

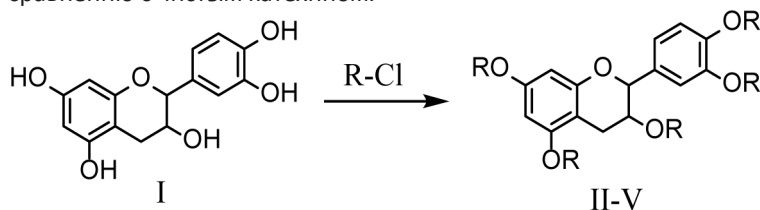
## СИНТЕЗ И ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЧАСТИЧНО И ТОТАЛЬНО АЦИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАТЕХИНА

Поздеев А.О.,<sup>а</sup> Бурым А.А.,<sup>а</sup> Князев В.В.,<sup>б</sup> **Коротеев М.П.,<sup>а</sup>** Матюшин А.И.,<sup>б</sup> Коротеев А.М.,<sup>а</sup> Расадкина Е.Н.,<sup>а</sup> Шимановский Н.Л.<sup>б</sup>

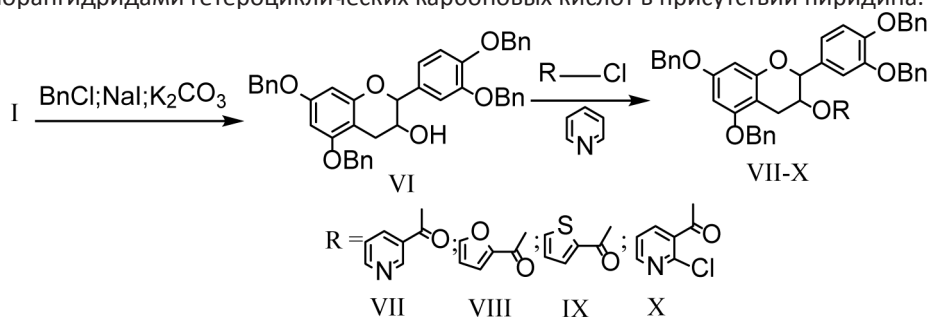
<sup>а</sup>Московский педагогический государственный университет,  
119021, Москва, Несвижский переулок, 3, e-mail: chemdept@mail.ru

<sup>б</sup>Российский национальный исследовательский медицинский университет  
им. Н.И. Пирогова, 117997, Москва, Островитянова, 1

Химическая модификация флавоноида катехина (I) может позволить существенно расширить спектр его фармакологических возможностей. На первом этапе нами был осуществлен синтез перацильных производных катехина хлорангидами фармакологически важных ароматических и гетероциклических карбоновых кислот. Дальнейшие испытания полученных сложных эфиров (II-V) на цитотоксическую активность показали, что введение ацильного остатка в молекулу катехина существенно её увеличивает по сравнению с чистым катехином.



На втором этапе работы взаимодействием катехина с бензилхлоридом было получено промежуточное соединение 5,7,3',4'-тетрабензилкатехин, которое ацилировали хлорангидами гетероциклических карбоновых кислот в присутствии пиридина.



Полученные производные катехина VII-X по результатам испытаний проявили умеренную цитотоксическую активность.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки РФ и гранта РФФИ 15-03-04925.

## ПРОЛОНГИРОВАННОЕ ПРОТЕКТОРНОЕ ДЕЙСТВИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ АМИНОВ С ФЕНОЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ

Половинкина М.А.,<sup>а</sup> Осипова В.П.,<sup>б</sup> Шпаковский Д.Б.,<sup>в</sup>  
Милаева Е.Р.,<sup>в</sup> Берберова Н.Т.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Астраханский государственный технический университет, 414056, Астрахань,  
Татищева, 16, e-mail: m.a.khakhaleva@gmail.com

<sup>б</sup>Южный научный центр РАН, 344006, Ростов на Дону, Чехова, 41

<sup>в</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991,  
Москва, Ленинские Горы, 1/3

Синтезированы амины I-III с фенольным фрагментом и изучены их протекторная активность на модели пероксидного окисления липидов (ПОЛ) гомогената печени русского осетра по накоплению ТБК-зависимых продуктов в условиях длительно протекающего процесса (48 ч), а также влияние на активность супероксиддисмутазы по окислению эпинефрина.

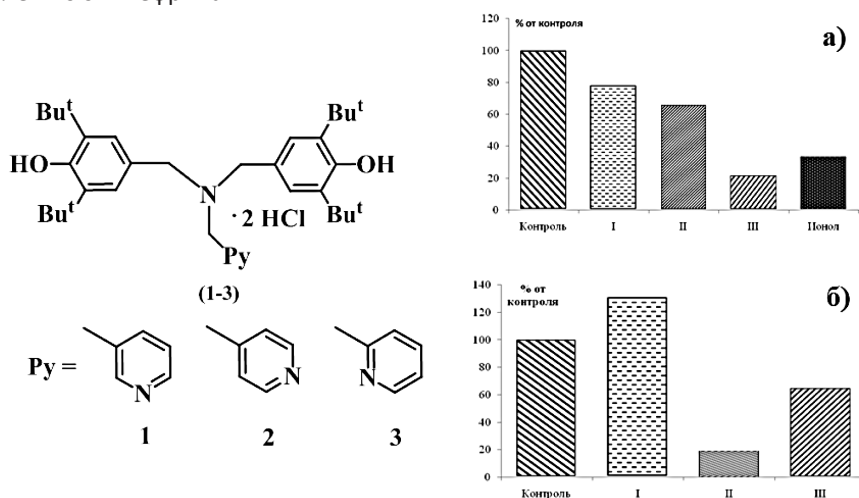


**Рисунок.** Влияние соединений I-III на уровень ПОЛ (а) и на накопление продуктов окисления эпинефрина супероксиддисмутазой (б) (гомогенат печени русского осетра)

Соединения II, III снижают уровень ПОЛ и содержание продуктов окисления эпинефрина на всех этапах, что свидетельствует об их высокой протекторной активности антиоксидантного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 14-03-00578, 16-03-00334).

## СЕЛЕКТИВНЫЕ ГИБРИДНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ЭФФЕРЕНТНОЙ ТЕРАПИИ ГИПЕРХОЛЕСТЕРИНЕМИИ

**Полякова И.В.,<sup>а</sup> Боровикова Л.Н.,<sup>а</sup> Осипенко А.А.,<sup>б</sup> Писарев О.А.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, Санкт-Петербург,  
Большой проспект В.О., 31, e-mail: pol\_irina\_val@list.ru

<sup>б</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 194021,  
Санкт-Петербург, Новороссийская, 50

Синтез сорбентов для селективной сорбции холестерина является актуальной задачей в области создания гемосорбентов для лечения гиперхолестеринемии. Современным подходом является молекулярный импринтинг в поверхностном слое гранульных сорбентов, использование которого за счет достижения узкого распределения и доступности импринт-сайтов в ограниченном сорбирующем слое позволяет значительно улучшить равновесные и кинетические характеристики сорбции.

В докладе проведен анализ процессов гранульной микроэмульсионной сополимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) на поверхности стабилизированных поливинилпирролидоном (ПВП) наночастиц красного аморфного Se и при введении в полимеризационную смесь различных концентраций холестерина в качестве темплатных молекул. В результате синтезированы гибридные органо-неорганические молекулярно импринтированные сорбенты (МИСы). Синтез протекал в сложной эмульсии Пикеринга «масло/вода/масло», в которой инициация золь-гель перехода с формированием гранул ГЭМА-ДМЭГ@Se/ПВП осуществлялась в масляной фазе сомономеров, распределенной в водной среде, а размер гранул сорбента определялся размером водных капель, распределенных в масляной среде бутанола. Стабилизация фаз осуществлялась избытком наночастиц Se/ПВП.

Установлено, что в МИСах формировались дополнительные поры – импринт-сайты с жесткой конформацией, в которых водородные связи играли ключевую роль при селективной сорбции холестерина. Изучение равновесия сорбции холестерина на синтезированных сорбентах показало, что с увеличением количества вводимых темплатов возрастает специфичное сродство МИСов к холестерину, при этом распределение сорбата осуществлялось преимущественно в импринт-сайтах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-07968.



## **СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕЛКОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ ПО РЕАКЦИИ С БРОМПИРОГАЛЛОЛОВЫМ КРАСНЫМ**

**Починок Т.Б., Анисимович П.В., Токарева Е.В., Марьянова М.В., Хевсокова М.В.**

*Кубанский государственный университет,  
350040, Краснодар, Ставропольская, 149, e-mail: anisimovich\_polina@mail.ru*

Для спектрофотометрического определения белков в биологических жидкостях используют органические реагенты, образующие окрашенный комплекс с белками, различающимися между собой по структуре и физико-химическим свойствам. Таким образом, клинический анализ на «общий белок» предполагает определение суммарного содержания однотипных аналитов с близкими свойствами без их предварительного разделения. Основным источником систематических погрешностей таких определений является различие в чувствительности красителя к белкам различной природы, что приводит к ошибкам, связанным с различием в белковом составе используемого стандарта и анализируемой пробы.

С целью оценки и минимизации погрешностей при определении общего белка в биологических жидкостях оценены погрешности при определении общего белка, возникающие в результате использования широко применяющихся в клинической диагностике реагентов - бромкрезолового зеленого (БКЗ), бромфенолового синего (БФС) и пирогаллолового красного (ПГК). Исследованы также закономерности взаимодействия с белками гомолога ПГК - бромпирогаллолового красного (БПГК), который в клинической диагностике в настоящее время не используется. Установлено, что БПГК одинаково чувствителен к разным белковым фракциям (альбуминам и глобулинам), что обеспечивает минимальную погрешность определения общего белка при клинических исследованиях с использованием калибраторов различного состава; разработанная методика апробирована на реальных объектах – образцах плазмы крови. Показано, что наиболее чувствительным к незначительным изменениям в соотношении концентраций альбуминов и глобулинов является БКЗ.

Разработан алгоритм, позволяющий определить концентрации альбуминов и глобулинов в пробах биологических жидкостей с применением двух указанных реагентов.

Работа выполнена в рамках задания (проект 359) на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр».

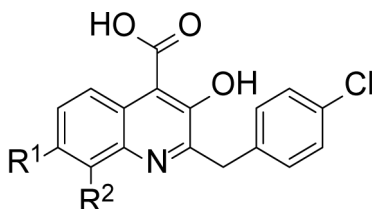
## НОВЫЙ ЛИГАНД ДЛЯ АСИАЛОГЛИКОПРОТЕИНОВОГО РЕЦЕПТОРА НА ОСНОВЕ ХИНОЛИНА

**Пугач А.В., Маклакова С.Ю., Белоглазкина Е.К., Зык Н.В.,  
Мажуга А.Г., Котелянский В.Э.**

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, 119991,  
Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: pugamen@mail.ru

Асиалогликопротеиновый рецептор (ASGPR) находит широкое применение в качестве мишени для направленного транспорта лекарственных препаратов в клетки печени<sup>1</sup>. В связи с тем, что большинство известных лигандов ASGPR, используемых для адресной доставки терапевтических агентов, содержат в своем составе фрагменты галактозы или *N*-ацетилгалактозамина<sup>2</sup>, отдельной задачей является поиск структур-векторов неуглеводной природы.

Ранее в работе<sup>3</sup> в качестве низкомолекулярных лигандов Р-селектина были предложены хинолины, содержащие в 4-м положении карбоксильную, а в 3-м гидроксильную группы.



Поскольку сопоставление строения сайтов связывания асиалогликопротеинового рецептора и Р-селектина позволило выявить между ними значительное сходство, особый интерес представляет изучение связывания подобных хинолиновых лигандов с ARGPR.

В связи с этим, данная работа посвящена исследованию синтетических подходов к 3-гидрокси-2-(*p*-хлорбензил)-хинолин-4-карбоновым кислотам, а также их биологическому тестированию.

### Литература

1. Nair J.K., Willoughby J.L.S., Chan A., Charisse K., Alam M.R., Wang Q., Hoekstra M., Kandasamy P., Kel'in A.V., Milstein S., Taneja N., O'Shea J., Shaikh S., Zhang L., van der Sluis R.J., Jung M.E., Akinc A., Hutabarat R., Kuchimanchi S., Fitzgerald K., Zimmermann T., van Berkel T.J.C., Maier M.A., Rajeev K.G., Manoharan M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 16958.
2. D'Souza A.A., Devarajan P.V. *J. Control. Release*, 2015, **203**, 126.
3. Kaila N., Janz K., Huang A., Moretto A., DeBernardo S., Bedard P.W., Tam S., Clerin V., Keith J.C., Tsao D.H.H., Sushkova N., Shaw G.D., Camphausen R.T., Schaub R.G., Wang Q. *J. med. Chem.* 2007, **50**, 40.

Работа выполнена при поддержке РФФ, грант 14-34-00017.

## ВЛИЯНИЕ СОЕДИНЕНИЯ «L-17» ИЗ КЛАССА 1,3,4-ТИАДИАЗИНОВ НА ТЕЧЕНИЕ ВОСПАЛИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ПРИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ПАНКРЕОНЕКРОЗЕ

**Ранцев М.А.,<sup>а</sup> Чупахин О.Н.,<sup>б</sup> Сарапульцев П.А.,<sup>а,б</sup> Сарапульцев А.П.,<sup>а,б</sup> Сидорова Л.П.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Институт иммунологии и физиологии УрО РАН, 620039, Екатеринбург,  
Первомайская, 106, e-mail: a.sarapultsev@gmail.com

<sup>б</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.  
Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19

Показана эффективность 2-морфолино-5-фенил-6Н-1,3,4-тиадиазин, гидробромида (соединение «L-17») на течение очагового панкреонекроза (ЭОПН) у крыс. При применении «L-17» (основная группа) летальность при ЭОПН у крыс отсутствовала, при 30% летальности в группе с ЭОПН без лечения (контрольная группа) «L-17»<sup>1,2</sup>.

При гистологическом исследовании воспалительного инфильтрата ЭОПН (количество клеток на 1 мм<sup>2</sup>). В основной группе на 1 сутки количество гранулоцитов было 4,9±2,1 и в контрольной – 14,4±2,6. К 7 суткам в основной – 7,2±2,0, в контрольной – 16,2±1,9. Количество моноцитов в основной группе на 1 сутки – 1,6±1,4, в контрольной – 2,7±1,5. На 7 сутки в основной – 1,9±1,8, в контрольной – 2,5±0,7. Количество лимфоцитов в инфильтрате на 1 сутки в основной группе было – 4,9±2,3 и в контрольной – 1,8±0,8. К 7 суткам с основной – 4,5±2,2 и в контрольной – 2,7±0,9. Таким образом, при ЭОПН у крыс введение 2-морфолино-5-фенил-6Н-1,3,4-тиадиазин, гидробромида приводит к снижению воспалительных изменений в воспалительном инфильтрате и к стимуляции процессов регенерации, что предотвращает развитие гнойных осложнений и системного воспалительного ответа.

### **Литература**

1. Ранцев М.А., Сарапульцев П.А., Чупахин О.Н. и др. Медицинский альманах, 2013, 5(28), 92-94.
2. Sarapultsev A.P., Chupakhin O.N., Rantsev M.A., et al. Advances in Bioscience and Biotechnology, 2012, 3, 442-448.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН, проект 15-3-4-27.

## РАДИОЗАЩИТНЫЕ СРЕДСТВА ДЛЯ ОНКОЛОГИЧЕСКОЙ ЛУЧЕВОЙ ТЕРАПИИ

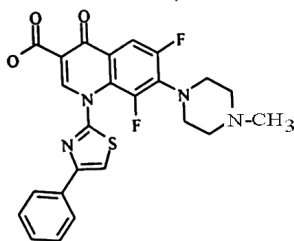
**Расина Л.Н.,<sup>а</sup> Чарушин В.Н.,<sup>б,в</sup> Котовская С.К.,<sup>б,в</sup> Григоркина Е.Б.<sup>а</sup>**

*Институт экологии растений и животных УрО РАН,  
620144, Екатеринбург, 8 Марта, 202, e-mail: rasina@ipae.ru*

*<sup>б</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22*

*<sup>в</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19*

В лучевой терапии опухолей актуальна проблема защиты окружающих тканей при облучении солидных опухолей и радиочувствительных органов при гемобластозах<sup>1</sup>. Синтезированные на базе производных тиазола и фторхинолона гетероциклические соединения обладают радиозащитными и антибактериальными свойствами. Их преимуществом является эффективность защиты линейных мышей при радиационном воздействии как с высокой, так и относительно низкой мощностью дозы излучения, возможностью многократного введения при пролонгированном или фракционированном облучении, высокой активностью в отношении ряда штаммов бактерий и предотвращением развития хронических воспалительных процессов благодаря фторхинолоновой антибактериальной составляющей.



Наиболее активное из синтезированных соединений, меченое по <sup>14</sup>C, концентрируется, главным образом, в плазме крови животных, радиочувствительных органах, а также в подкожной клетчатке и, что очень важно, только незначительная концентрация препарата отмечена в перевиваемой опухоли Льюиса. Кроме того, соединение обладает антиоксидантными свойствами, снижая уровень вторичных продуктов перекисного окисления липидов и нормализуя антиокислительную клеточно-тканевую систему.

### Литература

1. Рождественский Л.М. *Медицинская радиология и радиационная безопасность*, 2012, **5**, 72.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН «Фундаментальные науки – медицине», проект 12-П-3-1035.

## ПОДХОДЫ К РАСШИРЕНИЮ СПЕКТРА РАДИОЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Расина Л.Н.,<sup>а</sup> Чупахин О.Н.,<sup>б</sup> Русинов В.Л.,<sup>в</sup> Позолотина В.Н.,<sup>а</sup> Григоркина Е.Б.,<sup>а</sup>  
Ишметова Р.И.,<sup>б</sup> Орехова Н.А.,<sup>а</sup> Русинов Г.Л.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>*Институт экологии растений и животных УрО РАН,  
620144, Екатеринбург, 8 Марта, 202, e-mail: rasina@ipae.ru*

<sup>б</sup>*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22*

<sup>в</sup>*Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19*

Исследования проводили с целью расширения номенклатуры эффективных радиозащитных средств применительно к увеличившемуся диапазону радиационных ситуаций. Установлены перспективные химические классы и наиболее эффективные гетероциклические соединения. Введение в молекулу, наряду с радиозащитными составляющими, фармакофорных компонентов фторхинолонового или триазотринового ряда формирует новый подход к созданию медикаментозных средств защиты профессионалов АЭС и ВПК, населения поставарийных зон, ликвидаторов терактов и аварий.

Изучение противолучевой активности соединений для трех основных, имеющих место в практике, вариантов радиационного воздействия позволили выделить наиболее эффективные для каждого из них: 1) для острого внешнего тотального облучения мощностью дозы излучения 1 Гр/мин – производные тиазола и тетразола, вводимые однократно внутрибрюшинно за 15-30 мин и способствующие выживанию до 80 % мышей линий BALB/с и СВА; 2) для пролонгированного воздействия, при снижении мощности дозы излучения до сотых долей сГр/мин – производные тиазола, соединения с противолучевой и антибактериальной составляющими, соли органических кислот, вводимые ежедневно перорально, снижающие радиочувствительность и нормализующие структурную устойчивость клеточных мембран и жизненно-важные системы; 3) для хронического лучевого воздействия – производные тиазола, тетразола, фторхинолоновая антибактериальная составляющая, вводимые в виде курса лесным мышам из зоны Восточно-Уральского радиоактивного следа, нормализующие окислительный метаболизм и повышающие неспецифическую резистентность организма.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы Президиума РАН «Фундаментальные науки – медицине», проект 12-П-3-1035 и Программы Фундаментальных исследований УрО РАН, проекты 15-2-4-21 и 15-2-1-35.

## БИОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ СЫВОРОТКИ КРОВИ У ПАЦИЕНТОВ С ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ТРАВМОЙ

**Рахматулина А.А., Лунева С.Н., Выхованец Е.П.**

*ФГБУ "РНЦ "Восстановительная травматология и ортопедия"  
им. акад. Г.А. Илизарова" Минздрава России, 640014, Курган, М.Ульяновой, 6,  
e-mail: anastasiya\_andreeva@bk.ru*

**Введение:** В настоящее время на фоне роста общего травматизма увеличивается доля высокоэнергетических травм у молодых людей, лечение которых сопровождается длительными сроками сращения переломов и как следствие частыми неудовлетворительными исходами.

**Цель исследования:** проанализировать некоторые биохимические показатели сыворотки крови у пациентов с высокоэнергетической травмой.

**Материалы:** Было обследовано 18 пациентов от 18 до 60 лет, находящихся на стационарном лечении в научно-клинической лаборатории множественной, сочетанной и боевой травмы, «РНЦ «ВТО» имени академика Г.А. Илизарова» Минздрава России.

**Результаты.** Активность щелочной фосфатазы на 30 сутки исследования составила 106%. Для кислой фосфатазы наблюдалось увеличение активности к 60 суткам на 45%. Уровень лактата превышал нормативные значения на всех этапах исследования, пик активности был зафиксирован на 30 сутки – 128%. В это время происходило понижение концентрации общего белка, на 11%-28%. АлСТ-азная и АсАт-азная активности в сыворотке крови достоверно превышали допустимые нормативные значения только вначале исследования, но уже на 14 сутки эти показатели снижались. Концентрация глюкозы увеличивались только на 1 и 3 сутки исследования, относительно контроля это изменение составило 34% и 26%, соответственно. Для С-реактивного белка существенные изменения относительно нормы выявлены только на трех этапах: 1 сутки – значения увеличились приблизительно в 4 раза, на 3сутки в 8 раз и на 7 сутки в 4,6 раз. Концентрации сиаловых и уроновых кислот достоверно превышали норму на всех этапах исследования. Изменения концентрации общего кальция, фосфата неорганического, мочевины, а так же креатинина менее существенные, оставаясь у подавляющего большинства исследуемых в пределах нормальных значений.

**Заключение.** Наибольшие изменения отмечены на 30 день после травмы. В этот период происходило накопление токсических производных в сыворотке крови.

## РАЗРАБОТКА НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДНЫХ И СУЛЬФИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ

**Ремпель С.В., Валеева А.А., Кузнецова Ю.В.**

*Институт химии твёрдого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, Первомайская, 91,  
e-mail: svetlana\_rempel@ihim.uran.ru*

Развитие методов синтеза наноматериалов позволяет создавать новые системы для медицины и биологии. Работа посвящена разработке и применению неорганических наночастиц в материалах для остеосинтеза и флуоресцентного детектирования. Нанокерамика на основе гидроксиапатита (ГАП), с добавлением металлических и оксидных наночастиц обладает новыми важными свойствами, расширяющими использование в медицине<sup>1</sup>. В работе получены низкотемпературные композиты с наночастицами монооксида титана разной стехиометрии в разных пропорциях (10 или 20 масс. % достехиометрического  $\text{TiO}_{0.92}$  и сверхстехиометрического  $\text{TiO}_{1.23}$ )<sup>2</sup>. Полученные композиты превосходят ГАП без добавок по плотности и микротвердости. Показано, что допирование ГАП монооксидом титана разной стехиометрии и массового содержания позволяет направленно изменять свойства композиционного материала, в частности, управлять процессами фазообразования.

Полупроводниковые квантовые точки (КТ) используются в качестве флуоресцентных меток, как альтернатива традиционным органическим красителям. Получены коллоидные КТ сульфида кадмия ( $\text{CdS}$ ) и сульфида серебра ( $\text{Ag}_2\text{S}$ )<sup>3</sup> в водных растворах, изучены их размеры и оптические свойства. Исследовано взаимодействие КТ с различными клеточными культурами. Установлено, что результат взаимодействия зависит как от свойств КТ (стабилизатор, концентрация в исходном растворе и т.д.), так и от свойств клеток. Показана возможность использования КТ для изучения структуры клеток, их изменения под действием вируса. Показано, что уже через 24 часа после инфицирования клеточной культуры цитомегаловирусом (ЦМВ) при помощи КТ удается обнаружить характерные изменения клеток в виде «совиного глаза».

### ***Литература***

1. Баринов С.М. *Успехи химии*, 2010, **79** (1), 15.
2. Ремпель С.В., Богданова Е.А., Валеева А.А., Шретнер Х., Сабирзянов Н.А., Ремпель А.А. *Неорганические материалы*, 2016, **52** (5), 476.
3. Ремпель С.В., Александрова Н.Н., Кузнецова Ю.В., Герасимов Е.Ю. *Неорганические материалы*, 2016, **52** (2), 131.

Исследование выполнено в ИХТТ УрО РАН за счет гранта Российского научного фонда, проект 14-23-00025.

## УГЛЕРОДНЫЕ ПЛЕНКИ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ

**Рубштейн А.П.,<sup>а</sup> Владимиров А.Б.,<sup>а</sup> Плотников С.А.,<sup>а</sup> Макарова Э.Б.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Мухеева УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской 18, e-mail: rubshtein@imp.uran.ru

<sup>б</sup>Уральский институт травматологии и ортопедии им. В.Д. Чаклина,  
620014, Екатеринбург, пер. Банковский, 7

Прежде чем использовать любой материал в медицине, его тестируют на токсичность и биологическую совместимость с тканями организма. Первая работа в области исследования биологической совместимости углеродных алмазоподобных пленок была опубликована в 1991 году<sup>1</sup>. Однако из-за большого разнообразия способов осаждения углеродных пленок в настоящее время нет систематических данных по влиянию их состава, структуры, физико-химических свойств. Несмотря на это, практика использования таких пленок определила основные критерии их выбора. В частности, для искусственных протезов ортопедического профиля и имплантатов по замещению дефектов предпочтительны пленки, не вызывающие резорбцию костной ткани и стимулирующие остеогенез.

Проведено исследование остеоиндуктивных свойств углеродных пленок. Способ осаждения - импульсно-дуговое распыление графитовой мишени в вакууме или атмосфере азота, толщина пленок от 0,02 до 2,00 мкм. Морфологическая особенность пленок состоит в наличии на их поверхности пирамидальных выступов или глобулярных образований на фоне шероховатости нано уровня. Такая структура создает условия для адгезии и пролиферации клеток, активирует внутриклеточные сигналы<sup>2</sup>.

Пленки осаждали на пористый титан, металлофиксаторы и дентальные имплантаты. Показано, что алмазоподобные углеродные пленки, не содержащие водород и азот, состоящие в основном из  $sp^3$  связанного углерода, стимулируют костеобразование в интерфейсе пористый титан - костное ложе; уменьшают резорбцию костной ткани в зоне введения металлофиксаторов, ускоряют процесс интеграции дентальных имплантатов.

### **Литература**

1. Thomson L.F., Law F.C. et al. *Biomaterials*, 1991, **12**, 37.
2. Рубштейн А.П., Макарова Э.Б., Трахтенберг И.Ш., Ю.М.Захаров. Биоимплантаты на основе пористого титана с алмазоподобными пленками для замещения костной ткани. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2012. – 137с.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Спин», 01201463330).



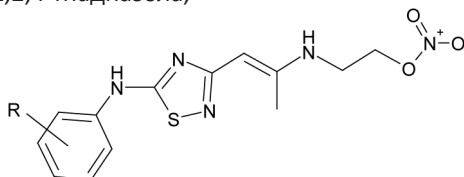
## ЭСТЕРАЗНЫЙ ПРОФИЛЬ И АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТИАДИАЗОЛА, СОДЕРЖАЩИХ НИТРОКСИЛЬНЫЙ РАДИКАЛ

**Рудакова Е.В., Болтнева Н.П., Ковалева Н.В., Серебрякова О.Г., Серков И.В., Прошин А.Н., Махаева Г.Ф., Бачурин С.О.**

*Институт физиологически активных веществ РАН,  
142432, Черноголовка, Северный проезд, 1, e-mail: rudakova@ipac.ac.ru*

В современной медицинской химии активно развивается направление по созданию гибридных мультитаргетных лекарственных препаратов путем введения в исходную активную молекулу фрагмента, являющегося донором окиси азота (NO). NO является эндогенной сигнальной молекулой с широким спектром биологической активности и играет важную роль в том числе и в функционировании нервной системы. Поэтому соединения, содержащие NO-донорный фрагмент, активно исследуются в качестве потенциальных препаратов для лечения различных нейродегенеративных заболеваний.

В данной работе авторы предлагают для создания гибридных мультитаргетных соединений использовать введение NO-донорного фрагмента в исходную активную молекулу производных 1,2,4-тиадиазола,

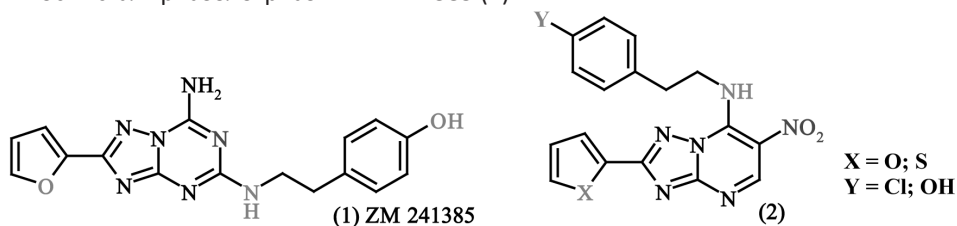


с последующим исследованием влияния нитроксильного радикала на эстеразный профиль и антиоксидантные свойства полученных соединений. В связи с этим изучена ингибиторная активность синтезированных соединений в отношении ацетилхолинэстеразы эритроцитов человека, бутирилхолинэстеразы сыворотки лошади и карбоксиэстеразы печени свиньи, а также их антиоксидантные свойства в ДФПГ и АБТС-тестах. Установлено, что введение нитроксильного радикала в исходные активные производные 1,2,4-тиадиазола не изменяет их эстеразный профиль и сохраняет высокую радикал-связывающую активность. Полученные результаты позволяют предположить, что производные 1,2,4-тиадиазола с NO-донорным фрагментом являются эффективными прототипами гибридных мультитаргетных препаратов для лечения нейродегенеративных заболеваний.

Работа выполнена за счет гранта РФФИ 14-23-00160.

**2-ФУРИЛ- И 2-ТИЕНИЛ-6-НИТРОТРИАЗОЛО[1,5-а]ПИРИМИДИНЫ КАК  
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АНТАГОНИСТЫ АДЕНОЗИНОВЫХ РЕЦЕПТОРОВ****Саватеев К.В., Уломский Е.Н., Русинов В.Л.***Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail:i-krafttt@yandex.ru*

Аденозиновые рецепторы регулируют различные физиологические процессы, в том числе отвечают за регуляцию нормального и ракового роста клеток, нервную деятельность, а так же воспалительные процессы<sup>1</sup>. Одним из соединений-лидеров проявивших высокое сродство к рецепторам при удовлетворительной биологической активности стал триазолотриазин ZM 241385 (1)<sup>2</sup>.



Нами предложен ряд структурных аналогов соединения (1) – 2-фурил- и 2-тиенил-6-нитро-7-алкиламинотриазоло[1,5-а]пиримидины (2). В данном случае, нитрогруппа в положении 6 гетероциклического скелета моделирует электронакцепторный атом азота в триазиновой структуре соединения (1). Разработанный нами универсальный метод хлордезоксигенирования доступных нитротриазолопиримидинов позволяет синтезировать предложенные структуры небольшим числом стадий с высокой селективностью. Указанные триазолопиримидины (2) могут обладать полезной активностью в отношении сепсиса, а так же таких социально-значимых заболеваний как болезнь Альцгеймера.

Таким образом, нами предложены новые перспективные структурные аналоги антагонистов аденозиновых рецепторов, в частности, такого мощного эффектора как ZM 241385.

**Литература**

1. LeWitt P.A., Guttman M. *Ann. Neurol.*, 2008, **63**, 295.
2. Jaakola V.-P., Griffith M.T. *Science*, 2008, **322**, 1211.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования РФ (проект 2458) и РНФ (грант 14-13-01301).

## РАЗРАБОТКА НОВОГО МЕТОДА ОБНАРУЖЕНИЯ АКРОЛЕИНА, ОСНОВАННОГО НА РЕАКЦИИ ФЕНИЛАЗИДОВ С АКРОЛЕИНОМ

**Сайгитбаталова Е.Ш.,<sup>а</sup> Прадипта А.Р.,<sup>б</sup> Таичи М.,<sup>б</sup> Курбангалиева А.Р.,<sup>а</sup> Танака К.<sup>а,б</sup>**

*аКазанский (Приволжский) федеральный университет, химический Институт им. А.М.Бутлерова, 420008, Казань, Кремлевская, 18, e-mail: lena824773@yandex.ru  
бЛаборатория биофункциональной синтетической химии института РИКЕН, 2-1 Хиросава, Вако, Сайтама 351-0198, Япония*

Акролеин – это высокотоксичный альдегид, который образуется при горении жиров, масел, угля, древесины и пластика. Акролеин может выделяться клетками в условиях окислительного стресса, в ходе ферментативного окисления треонина или полиаминов, а также при окислении полиненасыщенных липидов активными формами кислорода.

Предложен новый метод обнаружения и визуализации акролеина, выделяемого клетками в условиях окислительного стресса или попадающего в живые клетки при воздействии окружающей среды, например из табачного дыма. Метод основан на быстрой реакции фенилазида с акролеином, которая протекает при комнатной температуре как в органических, так и водных средах и приводит к образованию 4-формил-1,2,3-триазолина и 4-формил-1,2,3-триазола.

Для проведения исследований в области визуализации живых клеток синтезирован флуоресцентный фенилазид, содержащий фрагмент тетраметилродамина (TAMRA). Методом флуоресцентной микроскопии и при использовании TAMRA-меченого фенилазида изучены различные клеточные модели, подверженные окислительному стрессу. Показано, что азид-акролеиновые конъюгаты селективно взаимодействуют с клетками HUVEC и предпочтительно локализуются в эндоплазматической сети и лизосоме. Так, акролеин, экзогенно выделяемый клетками в условиях окислительного стресса, может быть визуализирован с помощью прямого, удобного и эффективного метода, состоящего в простой обработке живых клеток флуоресцентным азидом. Разработанный подход может служить новым методом обнаружения уровня акролеина в живых системах, что крайне важно для изучения явления окислительного стресса, а, следовательно, и для понимания причин возникновения и развития различных заболеваний на молекулярном уровне.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

## ЦЕНТРАЛЬНОЕ ДЕЙСТВИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ТИАДИАЗИНОВ

**Сарапульцев А.П.,<sup>а,б</sup> Чупахин О.Н.,<sup>б</sup> Сарапульцев П.А.,<sup>а,б</sup> Сидорова Л.П.,<sup>б</sup>  
Цейтлер Т.А.,<sup>б</sup> Ранцев М.А.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Институт иммунологии и физиологии УрО РАН,  
620039, Екатеринбург, Первомайская, 106, e-mail: a.sarapultsev@gmail.com

<sup>б</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19

Доказанная способность 2-Морфолино-5-фенил-6Н-1,3,4-тиадиазин, гидробромида (соединение L-17) оказывать влияние на течение экспериментального инфаркта миокарда и острого панкреатита, изменяя тип и временные характеристики воспалительной реакции, и влияя на ход репаративных процессов, связана с центральным антистрессорным действием соединения.<sup>1-3</sup>

Потенциальное наличие биологического действия (свойств транквилизаторов, анксиолитиков/антистрессорных препаратов) соединения L17 было обнаружено с помощью программы PASS (<http://www.way2drug.com/PASSOnline/>) и доказано проведенным фармакологическим исследованием. Действие соединения L17 на характер тяжелых заболеваний (инфаркт миокарда, панкреонекроз) позволяет предположить возможность создания принципиально нового класса лекарственных средств, которые, блокируя центральные адренергические, серотонинергические и допаминовые нейроны, оказывают влияние на течение системных воспалительной и стрессорной реакций.

### **Литература**

1. Sarapultsev P., Sarapultsev A., Medvedeva S., et al. *Int J Exp Pathol*, 2012, **93(1)**, 18-23.
2. Ранцев М.А., Сарапульцев П.А., Чупахин О.Н. и др. *Медицинский альманах*, 2013, **5(28)**, 92-94.
3. Sarapultsev P.A., Chupakhin O.N., Medvedeva S.U., et al. *Int Immunopharmacol*, 2015, **25(2)**, 440-449.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН, проект 15-3-4-27.

## БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ВЕРХОВОГО ТОРФА ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРА РОССИИ

**Селянина С.Б.,<sup>а</sup> Сизова Н.В.,<sup>б</sup> Забелина С.А.,<sup>а</sup> Ярыгина О.Н.,<sup>а</sup>  
Пономарева Т.И.,<sup>а</sup> Боголицын К.Г.<sup>а,в</sup>**

<sup>а</sup>Институт экологических проблем Севера УрО РАН,  
163000, Архангельск, наб. Северной Двины, 23, e-mail: smssb@yandex.ru  
<sup>б</sup>Институт химии нефти СО РАН, 634055, Томск, проспект Академический, 4  
<sup>в</sup>Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,  
163002, Архангельск, наб. Северной Двины, 17

Торф является уникальным природным возобновляемым сырьевым ресурсом. На европейском Севере РФ сосредоточено более 20 млрд.т. торфа преимущественно верхового типа. Источником получения биологически активных продуктов на основе торфа могут служить экстрактивные вещества, которые наследуются от растений-торфообразователей.

Из репрезентативных образцов верхового торфа северной тайги проведено извлечение компонентов водой, этоксизтаном, этанолом и разделение их на групповые фракции. Оценка антиоксидантной активности препаратов выполнена методом микрокалориметрии<sup>1</sup>, а антимикробной активности – диффузионным методом<sup>2</sup>.

В результате проведенных исследований установлено, что наибольшую антимикробную активность по отношению к условно патогенной микрофлоре и антиоксидантную активность проявляют препараты, непосредственно выделенные с помощью липофильных экстрагентов из верхового торфа европейского Севера России. Фракционирование экстрактов приводит к потере антимикробной активности и снижению антиоксидантного воздействия.

### **Литература**

1. Великов А.А., Сизова Н.В. *Патент 224205 РФ*, 2005.
2. Инишева Л.И., Гостищева М.С., Порохина Е.В., Сергеева М.А., Федько И.В. *Физикохимия, биология и комплексная переработка торфа*. – Томск: Изд-во ТГПУ, 2007. – 90 с.

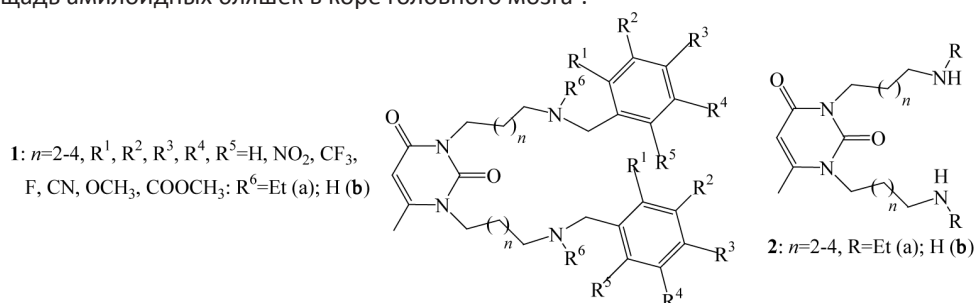
Исследования выполнены при поддержке ФАНО России (проект 0410-2014-0029), Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ 14-05-90011-Бел\_а) и Уральского отделения Российской академии наук (проекты ФИ 15-2-5-36 и 0410-2015-0021).

## СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ 1,3-БИС(ω-ЗАМЕЩЕННЫЙ БЕНЗИЛАМИНОАЛКИЛ)-6-МЕТИЛУРАЦИЛОВ

Семенов В.Э., Губайдуллина Л.М., Сайфина Л.Ф., Зуева И.В., Ленина О.А., Петров К.А., Зобов В.В., Никольский Е.Е., Резник В.С.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН,  
420088, Казань, акад. Арбузова, 8, e-mail: sve@iopc.ru

Болезнь Альцгеймера – самое распространенное нейродегенеративное заболевание, сопровождающееся деменцией, множественным когнитивным дефицитом, прогрессирующими нарушениями памяти. Нами обнаружен новый класс ингибиторов ацетилхолинэстеразы (АХЭ) – 1,3-бис[ω-(за-мещенный бензил)аминоалкил]-6-метилурацилы (**1a,b**), способные проходить через ГЭБ и уменьшать количество и площадь амилоидных бляшек в коре головного мозга<sup>1</sup>.



Соединения **1a,b** синтезировали, исходя из 1,3-бис(ω-этиламино-, ами-ноалкил)-6-метилурацилов (**2a,b**), которые в свою очередь получали аминированием 1,3-бис(ω-бромалкил)-6-метилурацилов (**3**) (бисамины **2a**), или вводя бисбромиды **3** в реакцию Штаудингера (бисамины **2b**). Соединения **1a** получали алкилированием замещенными бензилбромидами бисаминов **2a**, а **1b** – реакциями **2b** с замещенными бензальдегидами в присутствии  $NaBH_4$ .

Исследования антиацетилхолинэстеразной активности соединений **1a,b** показали, что **1a,b** являются высокоэффективными и селективными инги-биторами АХЭ, они умеренно токсичны или малотоксичны, способны про-ходить через ГЭБ и эффективно ингибировать АХЭ мозга мышей. Эти свойства делают **1a,b** перспективными кандида-тами для испытаний их в качестве препаратов для купирования симптомов болезни Альцгеймера.

### Литература

1. Semenov V.E., Zueva I.V., Mukhamedyarov M.A., et al. *ChemMedChem.*, 2015, Т. 10, **11**, 1863.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 13-04-40288-Н и РНФ, проект 14-50-00014.

## ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ХИТОЗАНА

**Сигаева Н.Н.,<sup>а</sup> Вильданова Р.Р.,<sup>а</sup> Куковинец О.С.,<sup>б</sup> Колесов С.В.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Уфимский институт химии РАН,

450054, Уфа, проспект Октября, 71, e-mail: gip@anrb.ru

<sup>б</sup>Башкирский государственный университет, 450074, Уфа, 3. Валиди, 32

Создание гидрогелей на основе природных полиэлектролитов, таких как гиалуроновая кислота (ГК) и хитозан (ХТЗ), представляет собой актуальную задачу и имеет большую практическую значимость для применения в доставке лекарственных препаратов и пролонгирования их действия. Смешение растворов ГК и ХТЗ в нейтральной среде приводит к формированию полиэлектролитного комплекса в виде осадка (физиологический раствор) или золя (фосфатный буфер, pH = 7.4). Поэтому для получения гидрогеля (менее плотной сетки) необходимо уменьшить силу электростатических взаимодействий между полисахаридами, например, за счет модификации их функциональных групп.

Для получения водорастворимой формы хитозана проведена модификация его образцов различных ММ янтарным ангидридом. Гиалуроновую кислоту окисляли перодатом натрия. Структура модифицированных продуктов подтверждена спектроскопически.

При смешении растворов сукцината хитозана и диальдегида гиалуроновой кислоты при комнатной температуре формируется гидрогель во всем объеме реакционной смеси. Установлено, для получения гидрогеля степень модификации ГК должна быть около 30%. Время образования гидрогеля зависит от состава смеси (концентрации, соотношения компонентов) и занимает от нескольких минут до нескольких секунд. Небольшое время формирования гидрогеля указывает на то что вначале структурирование системы происходит за счет формирования полиэлектролитного комплекса, при этом параллельно протекает реакция образования ковалентных связей. За счет взаимодействия альдегидных групп ГК и аминогрупп сукцината хитозана формируются азометиновые связи  $-C=N-$ , играющие роль поперечных сшивок в полученных гидрогелях. Варьирование концентрации или ММ сукцината хитозана позволяет получить гидрогели с широким диапазоном реологических свойств: от вязкоупругих до упругих.

## ПРОТОНИРОВАННЫЕ ПОЛИДИАЛЛИЛАМИНЫ В КАЧЕСТВЕ ЭФФЕКТИВНЫХ БАКТЕРИЦИДНЫХ АГЕНТОВ ПРОТИВ МИКОБАКТЕРИЙ ТУБЕРКУЛЕЗА

**Симонова Ю.А.,<sup>а</sup> Филатова М.П.,<sup>а</sup> Шлеева М.О.,<sup>б</sup> Трутнева К.А.,<sup>б</sup> Тимофеева Л.М.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 29, e-mail: simonova@ips.ac.ru

<sup>б</sup>Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр  
«Фундаментальные основы биотехнологии» РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, 3

Микобактерии и особенно *Mycobacterium tuberculosis* (*M. tuberculosis*) являются одним из наиболее опасных видов микроорганизмов. Характерная структура клеточной стенки микобактерий защищает их от проникновения подавляющего количества растворимых веществ, включая антибиотики и кватернизованные биоциды. Устойчивость микобактерий к лекарственным и дезинфицирующим средствам ставит задачу поиска и создания новых химических структур, обладающих неспецифической активностью против микобактерий и, особенно, *M. tuberculosis*.

Было обнаружено, что синтезированные относительно недавно водорастворимые катионные некватернизованные диаллиламмониевые полимеры (ПДАА), вторичный поли(*N,N*-диаллиламмоний трифторацетат) и третичные полидиаллиламины с Me и Et *N*-заместителями<sup>1-3</sup>, оказывают сильное бактерицидное действие на микобактерии *M. smegmatis* и *M. tuberculosis*<sup>3</sup>. Полимеры ряда ПДАА можно рассматривать в качестве представителей нового семейства синтетических полиэлектролитов, свойства которых отличаются от известных кватернизованных представителей ряда<sup>2,3</sup>. В настоящем докладе представлены результаты исследований кинетики процессов получения ПДАА и оптимизации методов синтеза с целью увеличения скорости полимеризации и выхода полимеров при сохранении достаточно высоких значений ММ. Приводятся данные по микобактерицидной активности полимеров ПДАА с различной структурой амина и обсуждается механизм их взаимодействия с клеткой микобактерии.

### Литература

1. Timofeeva L.M., Kleshcheva N.A., Vasilieva Y.A., Gromova G.L., Timofeeva G.I., Filatova M.P. *Polym. Sci. Ser. A*, 2005, **47**, 273.
2. Timofeeva L.M., Kleshcheva N.A., Moroz A.F., Didenko L.V. *Biomacromolecules*, 2009, **10**, 2976.
3. Timofeeva L.M., Kleshcheva N.A., Shleeva M.O., Filatova M.P., Simonova Yu.A., Ermakov Yu.A., Kapelyants A.S. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2015, **99**, 2557.



## МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГАП ДЛЯ ИМПЛАНТОЛОГИИ. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ

**Скачков В.М., Широкова А.Г., Богданова Е.А., Сабирзянов Н.А., Григоров И.Г.**

*Институт химии твёрдого тела УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, Первомайская, 91, e-mail: vms@weburg.me*

Имплантология — одна из наиболее динамично развивающихся областей современной медицины. Высоко технологичные методы лечения, пришедшие в нее в настоящее время, требуют создания новых материалов, которые наряду с прочностью и биоактивностью, обладают низкой стоимостью и технологичностью в изготовлении. Актуальность этой проблемы в России подтверждается превышением спроса на данную продукцию и необходимостью расширения рынка отечественных материалов, которые отвечают указанным требованиям.

В ИХТТ УрО РАН разрабатываются фундаментальные основы создания имплантатов нового типа. Для получения конкурентоспособных аналогов нами были предложены образцы, которые представляли собой обеспечивающую прочность высокопористую металлическую основу (Ti, NiTi), покрытую гидроксиапатитом (ГАП), отвечающим за остеоинтегрирующие функции. Исследование различных способов нанесения покрытия (вакуумное импрегнирование; тот же способ, дополненный центрифугированием; ультразвуковая обработка) позволило запатентовать наиболее эффективный способ получения биокompозита<sup>1,2</sup>. Также были оценены равномерность ГАП-покрытия в зависимости от пористости каркаса, температуры и времени обработки, его прочностные и адгезионные свойства. Морфологию поверхности исследовали методом сканирующей электронной микроскопии и путем построения 3D-изображения поверхности из 2D-изображения «псевдорельефа», полученного в режиме регистрации отраженных электронов.

В результате проведенных работ по синтезу и исследованию образцов полученный нами биокompозит может быть рекомендован для дальнейшего биологического и медицинского изучения с целью создания современных отечественных имплантатов.

### **Литература**

1. Борисов С.В., Богданова Е.А., Григоров И.Г. и др. «Биосовместимый пористый материал и способ его получения». Патент РФ № 2541171, 2014.11.21.
2. Широкова А.Г., Богданова Е.А., Скачков В.М. и др. «Способ получения биомедицинского материала». Заявка на патент РФ № 2015116024 от 22.04.2015.

**ПОЛУЧЕНИЕ 2-(АНТРАЦЕН-9-ИЛ)НАФТО[1,2-*d*]ОКСАЗОЛ-5-СУЛЬФОКИСЛОТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

**Словеснова Н.В.,<sup>а,в</sup> Миргородская Т.В.,<sup>в</sup> Ковалев И.С.,<sup>а</sup> Зырянов Г.В.,<sup>а,б</sup>  
Копчук Д.С.,<sup>а,б</sup> Чупахин О.Н.<sup>а,б</sup>**

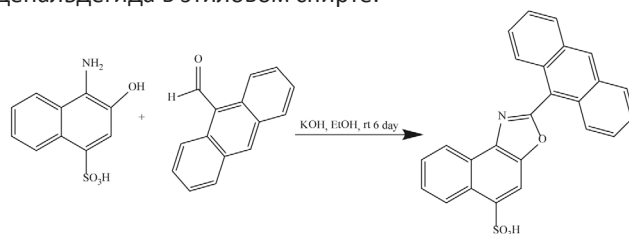
<sup>а</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19

<sup>б</sup>Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: gvzyryanov@gmail.com

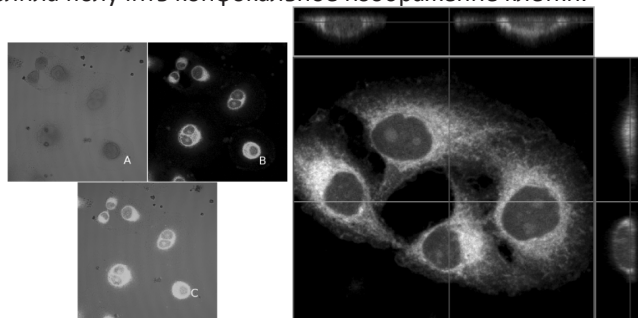
<sup>в</sup>Уральский государственный медицинский университет,  
620028, Екатеринбург, Репина, 3

Среди современных направлений флуоресцентных материалов отдельное место занимают флуоресцентные метки и зонды для цитологических исследований.

Нами было получено производное нафто[1,2-*d*]оксазола взаимодействием эйконогена и 9-антраценоальдегида в этиловом спирте:



Полученный продукт мало растворим в воде. Аммонийная соль, приготовленная *in situ*, не позволила повысить растворимость до приемлемого для цитологических исследований уровня, при добавлении к клеточной культуре происходило выпадение кристаллов. Однако использование ДМСО при внесении в культуру предотвратило выпадение вещества в среде и обеспечило проникновение в клетку. Интенсивность эмиссии позволила получить конфокальное изображение клетки.

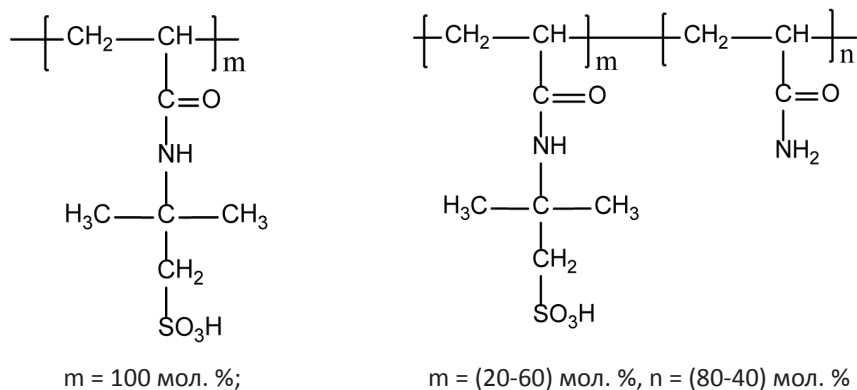


## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ С СОБСТВЕННОЙ ПРОТИВОВИРУСНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

**Смирнова М.Ю., Захарова Н.В., Соловский М.В.**

*Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, Санкт-Петербург,  
Большой проспект В.О., 31, e-mail: smirnova\_mariann@list.ru*

Грипп и другие ОРВИ являются самыми распространенными инфекциями из-за высокой изменчивости возбуждающих их вирусов. В связи с этим поиск новых противовирусных препаратов остается актуальной задачей. Наличие сульфогрупп в структуре высокомолекулярных соединений придает полимерам, например, декстрансульфату и сополимерам N-винилпирролидона с винилсульфонатом натрия, противовирусную активность. Механизм их действия связан с блокированием стадии адгезии вируса к клетке-мишени. В связи с этим представляет интерес исследовать в качестве новых доступных противовирусных средств и другие сульфосодержащие полимеры, а именно, гомо- и сополимеры 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты. Полимеры получены радикальной гетерофазной (со)полимеризацией в этаноле, используя в качестве инициатора АИБН, а затем очищенные от примесей водорастворимых мономеров диализом против воды, общей формулы:



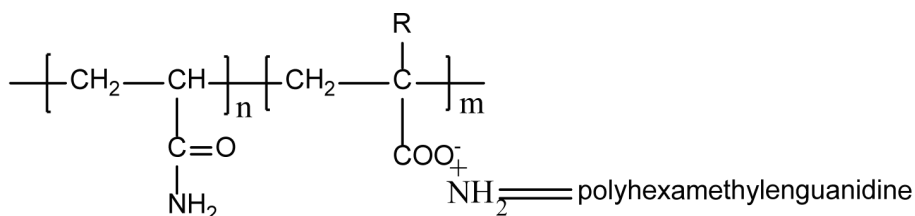
Молекулярные массы полимеров, определённые методами молекулярной гидродинамики и оптики, составили 30000-100000. Противовирусное действие полимеров 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты *in vitro* исследовали для вирусов гриппа H3N2 и H1N1 по уменьшению титра гемагглютинации при заражении культуры клеток MDCK. Установлено, что противовирусная активность полимеров 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты зависит от их молекулярной массы, состава сополимеров, а также использованных доз препаратов.

## ПРОЛОНГИРОВАННЫЕ ФОРМЫ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДА НА ОСНОВЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

**Смирнова М.Ю., Захарова Н.В.**

*Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, Санкт-Петербург,  
Большой проспект В.О., 31, e-mail: smirnova\_mariann@list.ru*

Одним из перспективных путей повышения эффективности фармакотерапии является создание препаратов пролонгированного действия, обеспечивающих поддержание терапевтического уровня концентрации биологически активного вещества в крови. Решением этой задачи является поиск полимерных носителей, регулирующих длительность действия биологически активного соединения, на примере антисептика полигексаметиленгуанидина. В качестве полимерных носителей синтезированы сополимеры акриламида с акриловой и метакриловой кислотами, различающиеся по характеру распределения функциональных групп по цепи и по молекулярной массе (ММ варьировалась в диапазоне 10000-70000).



где R = H, CH<sub>3</sub>

Формирование интерполимерных комплексов полигексаметиленгуанидина проводили в водных растворах при различных значениях pH и ионной силы. Антибактериальная активность полученных поликомплексов зависела от их молекулярной массы и гидродинамических размеров. Минимальная подавляющая концентрация комплексов в отношении *Staph. aureus* составила 0.06-0.3 мкг/мл.

Работа выполнена при финансовой поддержки РФФИ, грант 16-33-00686/16.

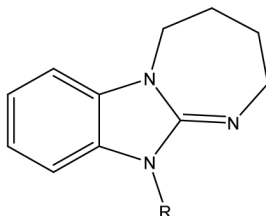
## АНТИАГРЕГАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ СОЕДИНЕНИЯ ДАБ-15

Спасов А.А.,<sup>а</sup> Кучерявенко А.Ф.,<sup>а</sup> Сиротенко В.С.,<sup>а</sup> Гайдукова К.А.,<sup>а</sup> Морковник А.С.,<sup>б</sup>  
Анисимова В.А.,<sup>б</sup> Диваева Л.Н.,<sup>б</sup> Кузьменко Т.А.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Волгоградский государственный медицинский университет,  
400131, Волгоград, пл. Павших борцов, 1, e-mail: [sirotenko.viktor@yandex.ru](mailto:sirotenko.viktor@yandex.ru)

<sup>б</sup>Научно-исследовательский институт физической и органической химии  
Южного федерального университета,  
344090, Ростов-на-Дону, проспект Стачки, 194/2

Соединение ДАБ-15 является производным 2,3,4,5-тетрагидро[1,3]дiazеино[1,2-α] бензимидазола. Производные бензимидазола обладают выраженной антиагрегантной активностью<sup>1</sup>.



Антиагрегантную активность соединения ДАБ-15 и препарата сравнения исследовали на модели АДФ-индуцированной агрегации тромбоцитов *in vivo* согласно метода<sup>2</sup>. Соединение ДАБ-15 по величине ED<sub>50</sub> превосходит клопидогрел в 1,3 раза.

**Таблица 1.** Антиагрегантная активность соединения ДАБ-15 на модели АДФ-индуцированной агрегации тромбоцитов *in vivo*

| Вещество    | Доза, мг/кг | Δ% ингибирования | ED <sub>50</sub> , мг/кг |
|-------------|-------------|------------------|--------------------------|
| ДАБ-15      | 17          | 85,09±4,09*      | 5,6                      |
|             | 9           | 63,15±2,28*      |                          |
|             | 4           | 45,75±4,31*      |                          |
|             | 2           | 36,71±5,82*      |                          |
| Клопидогрел | 44          | 93,7±1,4*        | 7,4                      |
|             | 22          | 79,3±2,8*        |                          |
|             | 11          | 60,4±2,6*        |                          |
|             | 5,5         | 41,5±7,3*        |                          |

\*-данные достоверны по отношению к контролю (критерий Манна-Уитни,  $p < 0,005$ )

### Литература

1. Анисимова В.А., Спасов А.А., Толпыгин И.Е., Косолапов В.А., Кучерявенко А.Ф. и др. *Хим-фарм. журнал*, 2009, Т. 43, **9**, 9.
2. Габбасов З.А. и др. *Лаб. дело*, 1989, **10**, 15.

## **ПЕРСПЕКТИВЫ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ И ПРЕПАРАТИВНОГО НАКОПЛЕНИЯ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

**Сухих А.С., Кузнецов П.В.**

*Кемеровская государственная медицинская академия Минздрава РФ,  
650056, Кемерово, Ворошилова 22а, e-mail: Suhih\_as@list.ru*

Проблема очистки и доочистки физиологически активных веществ и лекарственных субстанций междисциплинарна и характеризуется необходимостью решения фундаментальных и прикладных задач. В этой связи, конструирование сорбентов с заданными характеристиками, а именно, высокой селективностью, является ключевым при создании новых лекарственных средств. Эффективность используемых технологий предназначенных для стандартизации и очистки оригинальных лекарственных препаратов и физиологически активных веществ, обусловлена уровнем развития используемых методов. Особую значимость приобретает снижение содержания примесных компонентов проявляющих иную биологическую активность, чем основное действующее вещество. Очевидно, что примеси могут повлиять на безопасность, а также на эффективность препарата.

Требует углубления научных исследований как в фундаментальном так и прикладном аспектах изучения наноразмерных структур детонационного синтеза в качестве сорбционных модификаторов при разделении, очистке и фракционировании физиологически активных веществ молекулярной массой менее 1000Da, а также олигомеров.

Реализуемый в наших исследованиях стратегический подход основан на модификации полимерных матриц сорбентов. В качестве кросс-сшивающих агентов повышающих иммобилизацию наночастиц использованы эпоксиреагенты : диглицидиловый эфир этан-1,2-диола и диглицидиловый эфир бисфинола А - использованного нами впервые применительно к полисахаридным матрицам на основе декстрана и агарозы. Инновационным подходом для выделения низкомолекулярных БАВ является применение в качестве лигандов модификаторов компонентов полученных из суммарных растительных экстрактов.

Полученные результаты использования модифицированных сорбентов показали повышение селективности и эффективности при разделении биологически активных веществ растительного и микробного происхождения, а так же синтетических лекарственных веществ и их модельных смесей, несущих примесные компоненты.

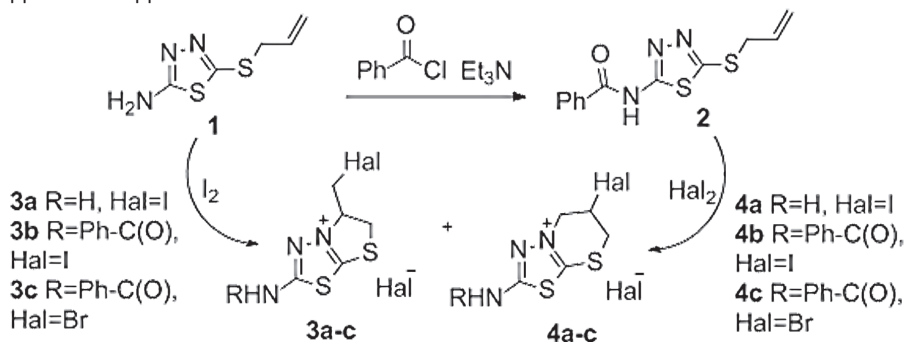
## ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЛОГЕНЦИКЛИЗАЦИИ АЛЛИЛСУЛЬФАНИЛ-1,3,4-ТИАДИАЗОЛОВ

Тарасова Н.М., Ким Д.Г.

Южно-Уральский государственный университет,  
454080, Челябинск, проспект Ленина, 76, e-mail: natalyatarasova15@mail.ru

Производные 1,3,4-тиадиазола вызывают большой синтетический интерес в связи с проявляемым ими широким спектром биологической активности. Например, соли, содержащие в своем составе катион тиазола[2,3-*b*][1,3,4]тиадиазолия зарекомендовали себя как высокоэффективные тромболитические препараты<sup>1</sup>.

Нами изучено взаимодействие 2-аллилсульфанил-5-амино-1,3,4-тиадиазола (**1**) с галогенами. Иодциклизация соединения **1** приводит к образованию смеси иодидов 2-амино-5-иодметил-5,6-дигидротиазоло[2,3-*b*][1,3,4]тиадиазолия (**3a**) и 2-амино-6-иод-6,7-дигидро-5*H*-[1,3,4]тиадиазола[2,3-*b*][1,3]тиазиния (**4a**) в соотношении 2:1, с невысоким выходом 38%, независимо от условий получения. В противовес 2-аллилсульфанил-5-метил-1,3,4-тиадиазолу<sup>2</sup>, бромциклизация соединения **1** при охлаждении не идет.



Ацилированное производное *N*-(5-(аллилсульфанил)-1,3,4-тиадиазол-2-ил)бензамид (**2**) в свою очередь подвергается галогенциклизации под действием как иода, так и брома с образованием смеси галогенидов 2-бензамидо-5-галогенметил-5,6-дигидротиазоло[2,3-*b*][1,3,4]тиадиазолия (**3b,c**) и 2-бензамидо-6-галоген-6,7-дигидро-5*H*-[1,3,4]тиадиазола[2,3-*b*][1,3]тиазиния (**4b,c**), в соотношении 5:3,5. Выход смеси продуктов иодциклизации составляет 70%, что существенно выше, чем у сульфида **1**.

### Литература

1. Claremon D.A., Friedman P.A., Remy D.C., Stern A.M. *Patent 4968494 USA*, 1990.
2. Tarasova N.M., Kim D.G., Slepukhin P. A. *Chem. Heterocycl. Compd.*, **2015**, **51**, 923.

## ГИДРОКСИАПАТИТ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ЦЕЛЕЙ

**Телешев А.Т.,<sup>а</sup> Горшенёв В.Н.,<sup>б</sup> Мураев А.А.<sup>в,г</sup>**

<sup>а</sup>Московский педагогический государственный университет,  
119021, Москва, Невский перулок, 3, e-mail: teleshevat@rambler.ru

<sup>б</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,  
119334, Москва, Косыгина, 4

<sup>в</sup>Российский университет дружбы народов, 117198, Москва, Миклухо-Маклая, 6

<sup>г</sup>Нижегородская государственная медицинская академия,  
603950, ГСП-470, Нижний Новгород, пл. Минина и Пожарского, 10/1

Синтетический гидроксиапатит является одним из основных компонентов при создании искусственных костных имплантатов. Основные характеристики гидроксиапатита, которым уделяется особое внимание, это размерность частиц, кристалличность, форма кристалличности, пористость, отсутствие цитотоксичности минеральной компоненты.

Нами осуществлен синтез гидроксиапатита реакцией ионного обмена между диаммонийфосфатом и нитратом кальция путем механо-акустической активации водных реакционных смесей с помощью роторно-пульсационного аппарата. Используемый подход позволяет успешно контролировать размерность частиц образующегося гидроксиапатита в интервале дисперсности от 0,01 до 0,5 мкм<sup>-1</sup>. Очистка гидроксиапатита от побочных продуктов проводилась декантацией. Следует отметить уменьшение дисперсности очищенного гидроксиапатита во времени. Это связано: с изменением природы дисперсионной среды и уменьшением расклинивающего давления между частицами дисперсной фазы разделяющей их жидкой прослойкой. На агрегативную неустойчивость водной дисперсии чистого гидроксиапатита указывает найденное для нее небольшое значение дзета-потенциала, составляющее примерно +5 мВ. Пористость полученного гидроксиапатита составляет около 75% при среднем размере пор примерно 3 мкм. Судя по узким дифракционным линиям на диффрактограмме гидроксиапатит содержит фазы с достаточно совершенной кристаллической структурой.

Исследования на цитотоксичность *in vitro* проводилась с использованием тест-системы, представляемой мышинными фибробластами линии Balb/3T3 и не выявили цитотоксичности полученного гидроксиапатита.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект НК 15-29-04862/15.



## ПОЛУЧЕНИЕ И МОДИФИКАЦИЯ «CORE-SHELL»-СТРУКТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОДХОДОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОСИТЕЛЕЙ ПРОТИВОРАКОВЫХ ПРЕПАРАТОВ

**Тимин А.С.,<sup>а,б</sup> Гончаренко А.А.,<sup>б</sup> Румянцев Е.В.,<sup>б</sup> Сухоруков Г.Б.,<sup>б,в</sup> Горин Д.А.<sup>в</sup>**

<sup>а</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Томск, проспект Ленина, 30, e-mail: a\_timin@mail.ru

<sup>б</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Иваново, Шереметевский проспект, 7

<sup>в</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012, Саратов, Астраханская, 83

Цель работы – разработка эффективных методик получения «core-shell»-структур. В частности, к таковым относятся полученные нами полиэлектролитные микрокапсулы, покрытые биodeградируемой силикатной оболочкой и содержащие внутри инкапсулированный противораковый препарат – доксорубин (рис. 1). Установлено, что силикатная оболочка обеспечивает высокую устойчивость полученным микрокапсулам и увеличивает степень инкапсулирования доксорубина.

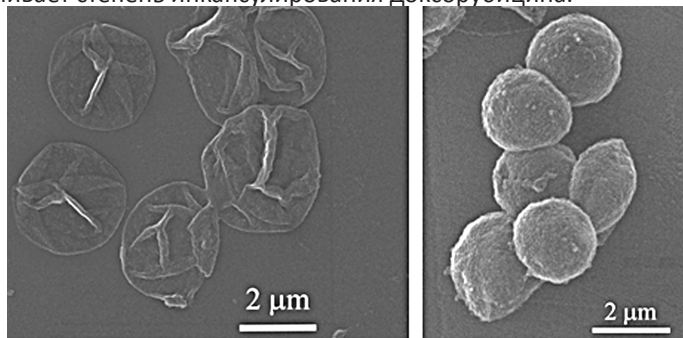


**Рисунок 1.** Полиэлектролитные микрокапсулы (слева) и микрокапсулы, покрытые силикатной оболочкой (справа)

Морфология полученных силанизированных микрокапсул охарактеризована с использованием просвечивающей электронной микроскопии. По результатам теста *in vitro* показано, что происходит биodeградация микрокапсул с высвобождением доксорубина при проникновении внутрь раковых клеток Hella. Кроме того, показано, что такие микрокапсулы могут быть использованы для инкапсулирования флуоресцентных красителей Vодіру и последующего их применения в фотодинамической терапии рака.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, гранты 16-33-00966 мол\_а, 15-33-20002 мол\_а\_вед.

## СВОЙСТВА И РАЦИОНАЛЬНЫЙ ДИЗАЙН ОКСИДОРЕДУКТАЗ

**Тишков В.И.,<sup>а,б,в</sup> Алексеева А.А.,<sup>а,в</sup> Атрошенко Д.Л.,<sup>б,в</sup> Зарубина С.А.,<sup>б,в</sup>  
Каргов И.С.,<sup>б,в</sup> Федорчук В.В.,<sup>б</sup> Чубарь Т.А.,<sup>б,в</sup> Савин С.С.<sup>а,б</sup>**

*а*Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр  
«Фундаментальные основы биотехнологии» РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, 3, e-mail: vitishkov@gmail.com  
*б*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3  
*в*ООО "Инновации и высокие технологии МГУ", 109451, Москва, Цимлянская, 16-96

NAD(P)<sup>+</sup>-зависимая формиадегидрогеназа (ФДГ, КФ 1.2.1.2) используется для регенерации восстановленной формы кофактора NAD(P)H в процессах синтеза оптически активных соединений. ФДГ эффективно работает даже в таких реакциях, как реакция Байера-Виллигера<sup>1</sup>. Недостатком используемых ФДГ являются невысокие удельная активность и операционная стабильность. Нами выполнен биоинформационный поиск новых ФДГ, проведено их клонирование, экспрессия в клетках *E.coli* и изучены их свойства. Показано, что ФДГ из *Staphylococcus aureus* имеет самую высокую удельную активность (в 2,5 раза выше по сравнению с другими известными ФДГ). Получен ген химерной ФДГ, состоящий из части генов ферментов из *Pseudomonas* sp.101 и *Moraxella* sp.C1. Проведены эксперименты по белковой инженерии и получены мутантные ФДГ с повышенной операционной и температурной стабильностью.

Вторым практически важным ферментом, изучаемым в нашей лаборатории, является оксидаза D-аминокислот из бактерий *Trygonopsis variabilis* (TvDAAO). Исследование зависимости активности и кинетики инактивации при разных концентрациях фермента и температурах показало, что олигомерное состояние TvDAAO зависит ее концентрации. Термоинактивация фермента проходит по механизму досоциативной денатурации. Определены диапазоны существования разных олигомеров и получены количественные параметры процесса термоинактивации при разных температурах.

**Литература**

1. Schwarz-Linek, U., Krödel, A., Ludwig, F.-A., Schulze, A., Rissom, S., Kragl, U., Tishkov, V.I., Vogel, M. *Synthesis*, 2001, **33**(6), 947.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 16-14-00043.

## ФИТОСТЕРИНЫ ОБЛЕПИХИ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ АНТИХОЛЕСТЕРИНЕМИЧЕСКИЙ ПРЕПАРАТ

**Тудышева Е.А.,<sup>а</sup> Кукина Т.П.,<sup>б</sup> Щербаков Д.Н.,<sup>а</sup> Генъш К.В.,<sup>а</sup> Базарнова Н.Г.<sup>а</sup>**

*аАлтайский государственный университет,  
656049, Барнаул, проспект Ленина, 61, e-mail: erizidakarma@mail.ru  
бНовосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,  
630090, Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева, 9*

По данным ВОЗ сердечно-сосудистые заболевания являются основной причиной смерти во всем мире. Ранее уже изучалось влияние облепихового масла на показатели и клинические проявления липидного обмена у больных атеросклерозом<sup>1</sup>. Было установлено, что под влиянием облепихового масла у больных в сыворотке крови снижался исходно повышенный уровень общего холестерина.

Биологическую ценность облепихового масла определяет его неомыляемая фракция (НФ)<sup>2</sup>. В составе фитостеринов НФ преобладает  $\beta$ -ситостерин, обладающий значительными фармакологическими возможностями.  $\beta$ -Ситостерин задерживает всасывание холестерина в организме, таким образом являясь средством профилактики и лечения атеросклероза.

Однако фитостерины НФ можно также получить из экстрактивных веществ вегетативных частей растения. Данный вид сырья скапливается в огромных количествах, так как является отходом при сборе урожая ягод облепихи, для получения масла.

В работе была изучена возможность получения фитостеринов из древесной зелени облепихи крушиновидной (*Hippophae rhamnoides L.*) при экстрагировании малотоксичными органическими растворителями (гексан и метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ)). Анализ полученных экстрактов показал, что в них в значительном количестве содержатся фитостерины: 6,9% (гексан) и 4,9% (МТБЭ). Полученные данные позволяют считать облиственные побеги облепихи перспективным растительным сырьем для получения фитостеринов.

### **Литература**

1. Олзийхутаг А. Влияние облепихового масла на клинические проявления и показатели липидного обмена у больных атеросклерозом и на течение экспериментального атеросклероза: Автореф. дис. канд. мед. наук. М., 1969. 18 с.
2. Миронов В.А., Гусева-Донская Т.Н., Дубровина Ю.Ю. и др. Химический состав и биологическая активность экстрактов из компонентов плодов облепихи // Химико-фармацевтический журнал. 1989. № 11. С. 1357-1363.

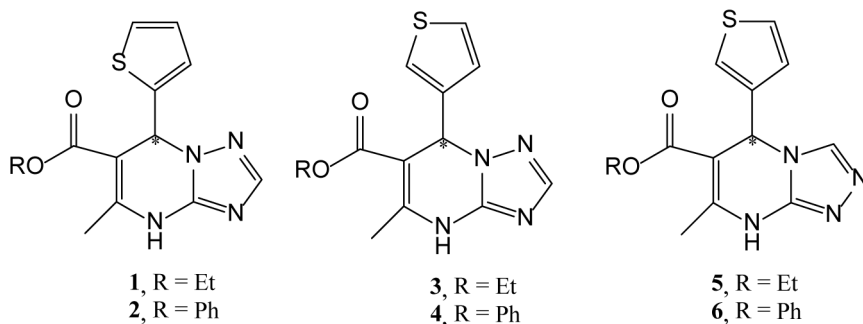
ЗАМЕЩЕННЫЕ ДИГИДРОАЗОЛОПИРИМИДИНЫ -  
НОВЫЙ КЛАСС ТУБЕРКУЛОСТАТИКОВ

Федорова О.В.,<sup>a</sup> Титова Ю.А.,<sup>a</sup> Филатова Е.С.,<sup>a</sup> Топорова М.С.,<sup>a</sup> Кравченко М.А.,<sup>b</sup>  
Медвинский И.Д.,<sup>b</sup> Русинов Г.Л.,<sup>a</sup> Чарушин В.Н.<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: fedorova@ios.uran.ru

<sup>b</sup>Уральский научно-исследовательский институт фтизиопульмонологии  
Минздрава России, 620039, Екатеринбург, XXII партсъезда, 50

Среди 7-замещенных 6-этоксикарбонил-5-метил-4,7-дигидроазоло[1,5-а]пиримидинов найдены эффективные туберкулостатики<sup>1</sup>, и показано, что эти соединения являются потенциальными ингибиторами DHFR микобактерии туберкулеза, поскольку хорошо размещаются в ее кармане<sup>2</sup>. Выявлено соединение-лидер **1**, отличающееся высокой активностью и специфичностью в отношении микобактерий туберкулеза (МБТ), которое проявило значительный терапевтический эффект при лечении мышей, зараженных МБТ. Осуществлен синтез структурных аналогов соединения-лидера.



Синтезированы соединения **2 - 4**. Разработаны методы выделения [4,3-а]-изомеров и получены соединения **5**, **6**. Впервые исследована туберкулостатическая активность энантиомеров соединения **1**, разделенных с помощью ВЭЖХ, и показано, что при переходе от рацемата к (*S*)-энантиомеру активность повышается.

**Литература**

1. Чупахин О.Н., Русинов Г.Л., Федорова О.В., Жидовинова М.С., Горбунов Е.Б., Кравченко М.А., Мордовской Г.Г., Овчинникова И.Г. *Патент 2360905 РФ*, 2009.
2. Афонькина Е.С., Переяславская Е.С., Потемкин В.А., Гришина М.А., Русинов Г.Л., Федорова О.В. *Журнал структурной химии*, 2009, **50**, 1022.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант 15-13-00077.

## ФОСФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ КАК КОМПОНЕНТЫ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ $^{68}\text{Ga}$ и $^{153}\text{Sm}$

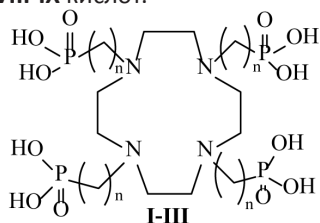
**Цебрикова Г.С.,<sup>а</sup> Баулин В.Е.,<sup>а,б</sup> Калашникова И.П.,<sup>а,б</sup> Рагулин В.В.,<sup>б</sup> Завельский В.О.,<sup>б</sup>  
Марук А.Я.,<sup>в</sup> Кодина Г.Е.,<sup>в</sup> Цивадзе А.Ю.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: tsebrikova@yandex.ru

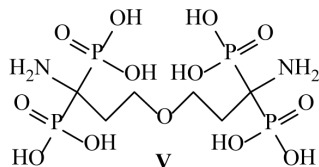
<sup>б</sup>Институт физиологически активных веществ РАН,  
142432, Черноголовка, Северный проезд, 1

<sup>в</sup>Федеральный медицинский биофизический центр им. А.И. Бурназяна,  
123098, Москва, Маршала Новикова, 23

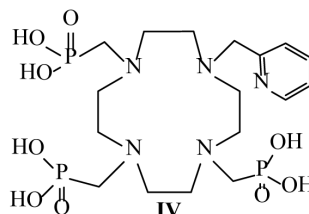
Синтезирован ряд органических лигандов – производных фосфоновых кислот, в частности симметричные **I-III** и несимметричные **IV** производные циклена с боковыми фосфоновыми фрагментами, полиэфирная аминокдифосфоновая кислота **V** и бисфосфоновые кислоты, содержащие фрагменты салициловой **VI-VII** и 2-оксифенилфосфоновой **VIII-IX** кислот.



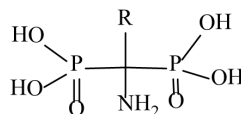
**I, n=1; II, n=2; III, n=3**



**V**



**IV**



**VI-IX**

**VI**, R = CH<sub>2</sub>O-1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(O)O-iPr;

**VII**, R = CH<sub>2</sub>O-1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(O)OH;

**VIII**, R = CH<sub>2</sub>O-1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P(O)(OEt)<sub>2</sub>;

**IX**, R = CH<sub>2</sub>O-1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P(O)(OH)<sub>2</sub>

Особенности взаимодействия катионов  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$  с **I-IX** исследованы с помощью разработанной  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР-методики и методом радио-ТСХ ( $^{68}\text{Ga}$  и  $^{153}\text{Sm}$ ). Проведены первичные биологические испытания *in vivo* остеотропных свойств ряда комплексов  $^{68}\text{Ga}$  и  $^{153}\text{Sm}$  с полученными лигандами на модельных патологиях.

### Литература

1. Цебрикова Г.С., Баулин В.Е., Калашникова И.П. и др. *ЖОХ*, 2015, **85**, 1490.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 14-03-00100.

## POLY-N-VINYLCAPROLAKTAM-INDICATOR IMMUNOCHEMICAL REACTION

**Chikhacheva I.P.<sup>a</sup>, Shumova T.B.<sup>a</sup>, Khokhlachev O.F.<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>*Moscow Technological University, prospekt Vernadskogo, 86, Moscow,  
119571, Russia, e-mail: chipova1941@mail.ru*

<sup>b</sup>*All-Russian Research Veterinary Institute of Poultry Science, Chernikova, 48,  
Saint-Petersburg, Lomonosov, 198412, Russia,*

Analysis of immunochemical reactions based on an instrumental detection of agglutination results are sufficiently accurate, sensitive and allow to avoid the subjective factor, but it increases the time, cost, which is unacceptable, especially in veterinary medicine during monitoring in livestock farms. In this regard, particular attention is drawn to the development of the express-diagnostics that allows quickly carrying out primary diagnostic tests. Recently hydrosol drugs have been started to use as these systems.

The work shows the possibility of using a water-soluble poly-N-vinylcaprolactam (PVCL) polymer as a solid carrying agent (a visual assessment indicator of the immunochemical reaction). PVCL belongs to the so-called «smart» polymers and has a lower critical temperature of dissolution at 32-36 °C. Depending on the molecular weight PVCL macromolecules undergo a phase transition from a soluble tangle into an insoluble globule and thus they are capable of capturing substances, including proteins and dyes. Upon cooling the polymer dissolves completely, but globules are remained even at the room temperature over stabilizers (for example, tannin, resorcinol).

The work investigated the formation of a bioligand – PVCL globules captured by the specific antigen in the presence of resorcinol. The stable hydrogel obtained (bioligand) were applied to an uncoated watch-glass and the antibody (a positive serum) was added. To control negative samples of blood serum containing no antibodies were added to the bioligand under similar conditions. After 7-10 minutes there was observed an agglutination in the form of flakes in transparent liquid on the glass if a positive reaction was occurred. Cloudy solution was observed throughout the volume drop if a negative reaction was occurred.

## НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ РАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ СОЕДИНЕНИЙ КЛАССА 1,3,4-ТИАДИАЗИНА

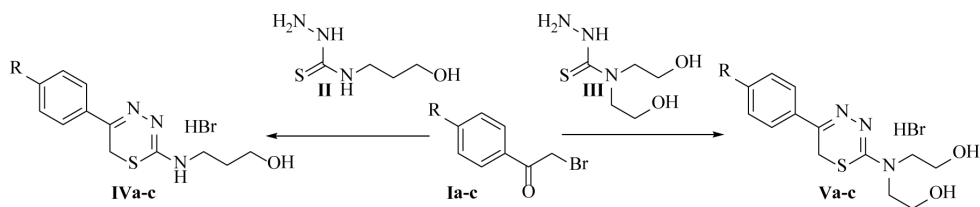
Чупахин О.Н.,<sup>а,б</sup> Цейтлер Т.А.,<sup>а</sup> Сидорова Л.П.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: tseitler85@mail.ru

<sup>б</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22

Ранее в рядах 1,3,4-тиадиазинов были обнаружены новые соединения с уникальным комплексом гипотермического и гипоксического действия<sup>1</sup>, а также, обладающие антиагрегантным<sup>2</sup> и антидиабетическим действием<sup>3</sup>.

Существующая постоянная потребность фармацевтического рынка в хорошо растворимых соединениях для создания инъекционных форм делает перспективной разработку путей синтеза производных 1,3,4-тиадиазинов с фрагментами аминокислот.



a: R=H; b: R=F; c: R=OH; d: R=Cl

В основе синтеза новых 1,3,4-тиадиазинов (**IVa-c**, **Va-c**) лежит реакция циклизации различных  $\alpha$ -бромметиларилкетонов (**Ia-c**) с соответствующими оригинальными 4-замещенными тиосемикарбазидами (**II**, **III**).

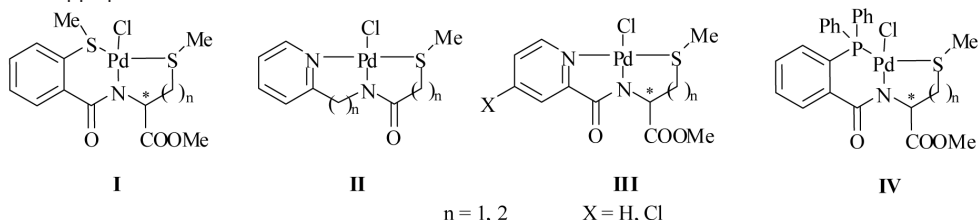
### Литература

1. Чупахин О.Н., Сидорова Л.П., Тарахтий Э.А., Новикова А.П., Перова Н.М. Патент 2152943 РФ, 2000.
2. Чупахин О.Н., Сидорова Л.П., Перова Н.М. Патент 2259371 РФ, 2005.
3. Сидорова Л.П., Цейтлер Т.А., Перова Н.М., Емельянов В.В., Саватеева Е.А., Максимова Н.Е., Мочульская Н.Н., Черешнев В.А., Чупахин О.Н. Химико-фармацевтический журнал, 2015, Т. 49, 8, 8.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, проект 2458 и постановления 211 Правительства РФ, контракт 02.А03.21.0006.

**КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ(II) АМИДОВ ФУНКЦИОНАЛЬНО  
ЗАМЕЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ:  
СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ****Чурусова С.Г.,<sup>а</sup> Алексанян Д.В.,<sup>а</sup> Рыбалкина Е.Ю.,<sup>б</sup> Козлов В.А.<sup>а</sup>**<sup>а</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
119991, Москва, Вавилова, 28, e-mail: fos@ineos.ac.ru<sup>б</sup>Российский онкологический научный центр им. Н.Н. Блохина,  
115478, Москва, Каширское шоссе, 24

В настоящее время в ряду комплексов переходных металлов интенсивно ведется поиск новых фармацевтических средств, в частности, потенциальных противоопухолевых агентов. Незаменимую роль в химиотерапии рака играют соединения Pt(II), однако их выраженные побочные эффекты приводят к необходимости разработки более селективных средств. Учитывая значительное сходство в строении и координационной химии соединений Pt(II) и Pd(II), особое внимание уделяется различным комплексам палладия с моно- и бидентатными лигандами. При этом противоопухолевая активность палладоциклов на основе полидентатных лигандов практически не изучена. С этой целью взаимодействием эфиров *S*-метилцистеина, метионина, гистидина, а также 2-аминометил(этил)пиридина с функционализированными производными карбоновых кислот были получены новые полидентатные лиганды, легко претерпевающие прямое циклометаллирование под действием  $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$  с образованием  $\kappa^3$ -*S,N,X*-палладоциклов **I–IV**.



Первичные испытания *in vitro* на трех линиях раковых клеток (рак толстой кишки HCT116, молочной железы MCF7 и простаты PC3) показали высокую цитотоксичность полученных палладоциклов, на порядок превосходящую активность эталона (цисплатин), и меньшую чувствительность нормальных клеток к этим препаратам, что нехарактерно для металлоцитостатиков. Наиболее активным оказался палладоцикл **III** на основе 4-хлорпиколиновой кислоты и L-метионина ( $\text{IC}_{50}/\mu\text{M}$ :  $0.45 \pm 0.05$  (HCT116);  $5.5 \pm 0.4$  (MCF7);  $4.2 \pm 0.6$  (PC3)).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00695.



## КРЕМНИЙХИТОЗАНСОДЕРЖАЩИЙ ГЛИЦЕРОГИДРОГЕЛЬ КАК ОСНОВА СРЕДСТВА ДЛЯ МЕСТНОГО ЛЕЧЕНИЯ ХРОНИЧЕСКИХ ВОСПАЛИТЕЛЬНЫХ ИММУНОЗАВИСИМЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

**Шадрина Е.В.,<sup>а</sup> Жовтяк П.Б.,<sup>б</sup> Хонина Т.Г.,<sup>а</sup> Григорьев С.С.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: shadrina@ios.uran.ru

<sup>б</sup>Уральский государственный медицинский университет,  
620028, Екатеринбург, Репина, 3

Ранее в Институте органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН золь-гель методом были синтезированы кремнийхитозансодержащие глицерогидрогели, исследована их структура и механизм образования<sup>1-3</sup>. Установлено, что полученные гели нетоксичны и оказывают гемостатическое, репаративное, регенерирующее, противовоспалительное и иммуностропное действие, сочетая в себе свойства кремнийсодержащих глицерогидрогелей<sup>4</sup> и хитозана<sup>5</sup>.

В данной работе был оптимизирован мольный состав кремнийхитозансодержащего глицерогидрогеля по основным компонентам (глицеролаты кремния : глицерин : хитозан (структурное звено) : вода = 1,0 : 6,0 : 0,2 : 76,8). Для растворения хитозана (степень деацетилирования 0,82, молекулярная масса 50–100 кДа) использовали молочную кислоту.

На основе кремнийхитозансодержащего геля оптимального состава было разработано новое средство для местного лечения красного плоского лишая слизистой оболочки полости рта – хронического воспалительного иммунозависимого заболевания. В качестве лекарственных добавок использовали фурагин (0,8–1,2 %) и анестезин (0,8–1,2 %).

Фармакологические испытания подтвердили безопасность применения и эффективность действия разрабатываемого средства.

### Литература

1. Larchenko E.Y., Shadrina E.V., Khonina T.G. et al. *Mendeleev Communications*, 2014, **24**, 201.
2. Ларченко Е.Ю., Хонина Т.Г., Шадрина Е.В. и др. *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2014, **5**, 1225.
3. Шадрина Е.В., Малинкина О.Н., Хонина Т.Г. и др. *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2015, **7**, 1633.
4. Хонина Т.Г., Ларионов Л.П., Русинов Г.Л. и др. *Патент 2255939 РФ*, 2005.
5. Хитозан, под ред. Скрыбина К.Г., Михайлова С.Н., Варламова В.П. – М.: Центр «Биоинженерия» РАН, 2013. – 591с.

## КАТАЛАЗНЫЙ ЭФФЕКТ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

**Шаповалова И.О.,<sup>а</sup> Вураско А.В.,<sup>а</sup> Петров Л.А.,<sup>б</sup> Шишмаков А.Б.,<sup>б</sup> Микушина Ю.В.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Уральский государственный лесотехнический университет,  
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, e-mail: artistsky@yandex.ru

<sup>б</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, 620990,  
Екатеринбург, С. Ковалевской, 22

Композиционные материалы используются в медицине и косметологии в качестве вспомогательных веществ (ВВ). Выбор материалов для ВВ при разработке лекарственных препаратов представляет задачу, сложность которой заключается в полифункциональности ВВ. Помимо обеспечения механических свойств, отсутствия токсичности и др. желательно чтобы ВВ способствовали лечебным функциям субстанции, например, обладали антиоксидантными свойствами. Одним из важнейших ферментов антиоксидантной системы организмов является каталаза. Ее основная биологическая роль заключается в обезвреживании  $H_2O_2$  путем его разложения на молекулярный кислород и воду, в целом сохраняя природную сбалансированность радикальных процессов в организме. Активным центром каталазы является,  $Fe^{+++}$ , включенный в полимерный лиганд белковой природы. Ионы переходных металлов и некоторые оксиды, являясь стабильными неорганическими соединениями, способны активно каталитически разлагать  $H_2O_2$ . Однако ближе к природе каталазы те соединения, которые связаны с полимерными лигандами, предпочтительнее природного происхождения. В настоящей работе синтезированы гибридные органо-неорганические композиты. Оксидная часть представлена каталитически активной в ОВ процессах органического синтеза бинарной мезопористой системой  $TiO_2/SiO_2$ . Матрица представляет собой целлюлозу, содержащую природный  $SiO_2$ , полученную окислительно-органосольвентной делигнификацией рисовой шелухи. Эти оксиды и целлюлоза в индивидуальном состоянии широко используются в качестве ВВ. С использованием золь-гель метода получены образцы гибридных композитов  $TiO_2$  на матрице целлюлоза/ $SiO_2$ , содержащих различное количество  $SiO_2$ . Каталазную активность определяли стандартным методом разложения  $H_2O_2$ . Установлено, что при увеличении содержания природного  $SiO_2$  в гибридном композите его каталазная активность увеличивается при прочих равных условиях. Зависимость адекватно описывается полиномиальным уравнением второй степени  $y = 45,417 + 1,25x - 0,0301x^2$ , с коэффициентом аппроксимации  $R^2 = 0,95$ .

## ЛИПОФИЛЬНОСТЬ И МЕМБРАННАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ФТОРХИНОЛОНОВ

**Шарапова А.В., Блохина С.В., Ольхович М.В., Волкова Т.В., Перлович Г.Л.**

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,  
153045, Иваново, Академическая, 1, e-mail: avs@isc-ras.ru*

Фторхинолоны – это группа лекарственных веществ, обладающих выраженной противомикробной активностью и применяющихся в качестве антибактериальных препаратов широкого спектра действия. Целью работы являлось изучение липофильности и мембранной проницаемости соединений ряда фторхинолонов как основных свойств, определяющих биодоступность.

Объектами исследования являлись норфлоксацин, ципрофлоксацин, энрофлоксацин и левофлоксацин, которые в водной среде представляют собой комбинацию заряженных и молекулярных форм, что влияет на важные для их применения физико-химические и биологические свойства. Равновесное распределение фторхинолонов между октанолом и буферным раствором было изучено в температурном интервале 273.15 – 313.15 К при значениях pH 2.0 и 7.4 методом изотермического насыщения. Установлено, что коэффициенты распределения уменьшаются при низком значении pH буфера 2.0, где доминируют катионные формы, по сравнению с буферным раствором с физиологическим pH 7.4, где основной является цвиттерионная форма молекул.

На основе температурных зависимостей коэффициентов распределения фторхинолонов рассчитаны значения термодинамических функций, характеризующих процессы перехода изучаемых лекарственных соединений из буферов pH 2.0 и 7.4 в октанол. Из полученных данных следует, что изменения энтальпии и энтропии переноса во всех системах положительны и, следовательно, процессы являются эндотермическими и сопровождаются понижением упорядоченности.

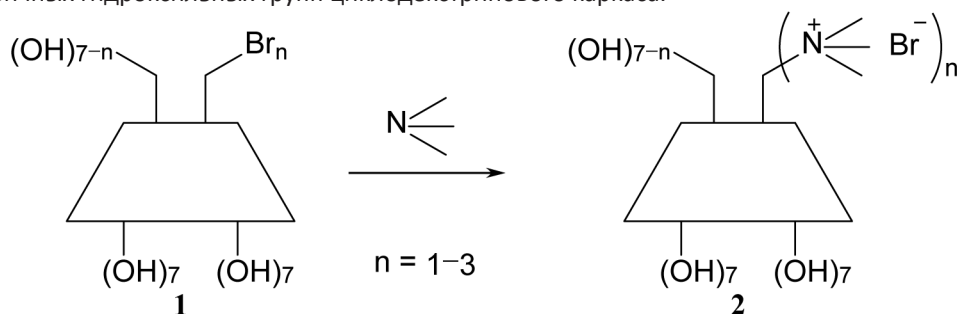
Измерены коэффициенты проницаемости фторхинолонов через искусственную фосфолипидную мембрану в буферных растворах pH 2.0 и 7.4 при температуре 298 К. Определена взаимосвязь мембранной проницаемости соединений с водной растворимостью и липофильностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 14-13-00640.

## КАТИОННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ БЕТА-ЦИКЛОДЕКСТРИНА

Шипилов Д.А.,<sup>а</sup> Курочкина Г.И.,<sup>а</sup> Сергиевич А.А.,<sup>б</sup> Грачев М.К.<sup>а</sup><sup>а</sup>Московский педагогический государственный университет,  
119021, Москва, Несвижский переулок, 3, e-mail: mkgrachev@yandex.ru<sup>б</sup>Дальневосточный федеральный университет, 690950, Владивосток, Суханова, 8

Катионные производные бета-циклодекстринов представляют особый интерес как потенциальные носители (конъюгаты) некоторых соединений, имеющих фармакологическое значение. Однако регионаправленная функционализация циклодекстринов представляет собой сложную в экспериментальном отношении задачу из-за наличия трех различных по природе гидроксильных групп. В настоящей работе нами предложены пути синтеза исходных бромдезоксиканнодекстринов **1** и получения на их основе ряда аммониевых производных **2**, несущих положительный заряд на стороне первичных гидроксильных групп циклодекстринового каркаса.



Наличие заряда на циклодекстриновой матрице будет повышать водорастворимость и, после конъюгирования к его каркасу ряда лекарственных соединений, эффективность доставки лекарств в биологических системах. Кроме этого, подобные катионные производные, благодаря положительному заряду на циклодекстриновой матрице, могут найти широкое применение в медицинской химии, например, из-за повышенной возможности встраиваться и проникать через биологические мембраны<sup>1,2</sup>, а также служить переносчиком для доставки («векторизации») ДНК при генной терапии<sup>3,4</sup>.

**Литература**

1. Cryan S.A., Donohue R., Ravoo B.J., Darcy R., O'driscoll S.M. *STP Pharm. Sci.*, 2004, **14**, 57.
2. Cryan S.A., Holohan A., Donohue R., Darcy R., O'driscoll S.M. *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2004, **21**, 625.
3. Mevel M. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 2008, **183**, 460.
4. Mevel M. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 2008, **183**, 745.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00444.

## ЛИПОСОМЫ-НЕВИДИМКИ ДЛЯ ДОСТАВКИ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

**Шмендель Е.В.,<sup>а</sup> Кабилова Т.О.,<sup>б</sup> Морозова Н.Г.<sup>а</sup>, Зенкова М.А.,<sup>б</sup> Маслов М.А.<sup>а</sup>**

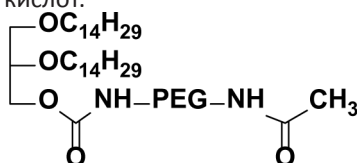
<sup>а</sup>Московский технологический университет,

119571, Москва, проспект Вернадского, 86, e-mail: elena\_shmendel@mail.ru

<sup>б</sup>Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН,  
630090, Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева, 8

Для лечения онкологических заболеваний предложены новые терапевтические агенты, которые относятся к классу нуклеиновых кислот. Поскольку они не могут самостоятельно проникать в опухолевые клетки, то в качестве систем их доставки используют катионные липосомы. Ранее нами было показано<sup>1</sup>, что липосомы, состоящие из поликатионного амфифила и цвиттер-ионного липида DOPE, обеспечивали доставку нуклеиновых кислот со значительно большей эффективностью чем коммерческий препарат Lipofectamine 2000.

Известно, что полиэтиленгликольный фрагмент (ПЭГ) может обеспечить защиту комплексов липосом с нуклеиновыми кислотами от неспецифических взаимодействий с компонентами сыворотки крови и тем самым способствовать более эффективной доставке нуклеиновых кислот.



Нами были созданы конъюгаты с полиэтиленгликолем различной длины, который ковалентно присоединяли к липидному домену (диглицериду), предназначенному для «заякорения» конъюгата в липидный бислой липосом. Для изучения влияния структуры ПЭГ-конъюгата на эффективность доставки нуклеиновых кислот полученные соединения были включены в состав катионных липосом в различных количествах (2 и 4%). Липосомы оказались нетоксичны для клеток KB-3-1 и HEK293. Были определены оптимальные условия доставки нуклеиновых кислот в различные типы эукариотических клеток.

### Литература

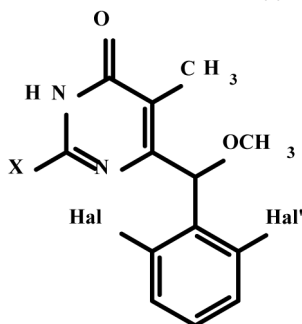
1. Maslov M.A., Kabilova T.O., Petukhov I.A., Morozova N. G., Serebrennikova G.A., Vlassov V.V., Zenkova M.A. *J. Control. Release*, 2012, **160**, 182.

## СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 6-[(2,6-ДИГАЛОГЕНФЕНИЛ)(МЕТОКСИ)МЕТИЛ]ПИРИМИДИН-4(3Н)-ОНА И ОЦЕНКА ИХ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

**Яблоков А.С., Новаков И.А., Навроцкий М.Б., Кириллов И.А.,  
Шейкин Д.С., Бабушкин А.С.**

*Волгоградский государственный технический университет,  
400005, Волгоград, проспект им. В.И. Ленина, 28, e-mail: orgchem@vstu.ru*

Разработка новых антиретровирусных препаратов является на сегодня одним из приоритетов в области здравоохранения. В работе представляются две серии веществ: сернистые и азотистые производные 6-бензил-5-метилпиримидин-4(3Н)-она (*S*-DABO, *N*-DABO и *N,N*-DABO). С целью установления зависимости между гидрофильно-липофильным балансом молекулы и уровнем противовирусной активности было осуществлено введение метокси-группы в  $\alpha$ -положение 2,6-дигалогенбензильного фрагмента:



Где:

Hal = Hal' = F, Cl; X = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHS, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)CHS, *c*-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>S, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHNH, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH, *c*-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NH, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHNCH<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NCH<sub>3</sub>.

**Рисунок 1.** Структурная формула целевых соединений

Полученные соединения ингибируют деятельность обратной транскриптазы дикого штамма ВИЧ в субнанолярных концентрациях, а в отношении клинически значимых мутантных штаммов проявляют нанолярную активность. Отмечается, что производные изоцитозина обладают более широким спектром действия, по сравнению с сернистыми аналогами. При этом, в отличие от предыдущих серий структурно родственных веществ, однозначной корреляции противовирусной активности с характером замещения ароматического ядра выявлено не было.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-29-01224.

## ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ СИСТЕМ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА

**Яковлев Р.Ю.,<sup>а,б</sup> Леонидов Н.Б.,<sup>а</sup> Лисичкин Г.В.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Рязанский государственный медицинский университет  
им. акад. И.П. Павлова, 390026, Рязань, Высоковольтная, 9, e-mail: yarules@yandex.ru

<sup>б</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3

В настоящее время в качестве наиболее перспективных носителей лекарственных веществ (ЛВ) в их системах доставки рассматриваются углеродные наноматериалы – нанотрубки, фуллерены, графен и детонационный наноалмаз (НА). Последний обладает уникальным набором свойств: размер первичных частиц 5 нм, высокоразвитая удельная поверхность (до 250-400 м<sup>2</sup>/г), наличие на поверхности функциональных групп, а также биосовместимость и нетоксичность.

В работе охарактеризованы широким спектром физико-химических методов разные виды НА, разработаны их способы стандартизации и функционализации, выбраны оптимальные функциональные группы НА для адсорбции и ковалентной прививки на его поверхность ЛВ – аминокислот, антибиотиков, интермедиаторов цикла Кребса и ряда ферментов.

Изучено взаимодействие гибридных систем НА-ЛВ с клеткой и клеточными органеллами. Впервые использованы рентгеноконтрастная и тритиевая метка для визуализации НА *in vitro* и *in vivo*, изучено его биораспределение *ex vivo*, обнаружена тропность НА к определенным органам и способность НА к выведению из организма. Доказано отсутствие токсических и побочных эффектов НА на организм животных.

Изучены фармакологические характеристики полученных систем доставки глицина и амикацина на доклинических моделях. Обнаружено явление расширения спектра действия ЛВ, иммобилизованных на поверхности НА, которое объяснено супрамолекулярным взаимодействием с обобществлением электронной структуры и изменением в субстрат-рецепторном взаимодействии между функциональными группами НА и фармакофорами иммобилизуемых ЛВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 16-08-01156, 14-03-00423.

**КОНСЕНСУСНЫЙ ПОИСК РАЗРЫВАТЕЛЕЙ ПОПЕРЕЧНЫХ СШИВОК  
ГЛИКИРОВАННЫХ БЕЛКОВ**

**Яналиева Л.Р.,<sup>а</sup> Васильев П.М.,<sup>а</sup> Бригадирова А.А.,<sup>а</sup> Ращенко А.И.,<sup>а</sup>  
Климочкин Ю.Н.,<sup>б</sup> Леонова М.В.<sup>б</sup>**

*аВолгоградский государственный медицинский университет,  
400131, Волгоград, пл. Павших борцов, 1, e-mail: yanalieva.laura@yandex.ru  
бСамарский государственный технический университет,  
443100, Самара, Молодогвардейская, 244*

При заболевании сахарным диабетом возникают поперечные сшивки гликированных белков, что в конечном итоге приводит к потере функции последних и развитию тяжелых осложнений<sup>1</sup>. В клинической практике нет препаратов, применяемых в качестве разрывателей поперечных сшивок (CLB), поэтому поиск таких соединений является весьма перспективным.

Выполнен виртуальный консенсусный скрининг коллекции 100 синтезированных веществ различной химической структуры.

В рамках консенсусного подхода проводился расчет наличия у новых соединений активности CLB: в программе «PASS»<sup>2</sup>; в ИТ «Микрокосм»<sup>3</sup> тремя способами – по сходству к эталонам, по четырем методам прогноза (Байеса, расстояния, ближайшего соседа, локального распределения), по трем стратегиям прогноза (консервативной, нормальной, рискованной). Для экспериментального изучения отобрано 16 веществ, имеющих полный прогнозный консенсус (все четыре оценки положительные).

Соединения тестировали *in vitro* флуоресцентным методом<sup>4</sup> в двух концентрациях:  $5 \cdot 10^{-3}$  М и  $1 \cdot 10^{-3}$  М. Найдено восемь активных веществ, т.е. точность консенсусного поиска *in silico* составила 50.0%. Вне компьютерного прогноза экспертами-фармакологами были отобраны и испытаны шесть соединений, два из них оказались активными, т.е. точность интуитивного «человеческого» поиска составила 33.3%.

Таким образом, в результате консенсусного скрининга *in silico* найдены новые разрыватели сшивок гликированных белков, причем точность компьютерного поиска в 1.5 раза превышает точность интуитивного прогноза.

**Литература**

1. Ansari N.A., Rashid Z. *Biomedical Chemistry*, 2010, **56(2)**, 168.
2. Филимонов Д.А., Поройков В.В. и др. *Свидетельство 2006613275 РФ*, 2006.
3. Васильев П.М., Кочетков А.Н. *Свидетельство 2011618547 РФ*, 2011.
4. Ratnasooriya W.D., Abeysekera W.K.S.M., et al. *Trop. J. Pharm. Res.*, 2014, **13**, 567.

Исследование выполнено в ВолГМУ за счет гранта РНФ, проект 14-25-00139.



# **ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ**

## SUPRAMOLECULAR INTERACTION BETWEEN TUFTSIN AND CUCURBIT[7]URIL

**Kovalenko E.A.,<sup>a</sup> Pashkina E.A.,<sup>b</sup> Masliy A.N.<sup>c</sup>**

<sup>a</sup>*A.V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS,  
prospekt ac. Lavrentieva, 3, Novosibirsk, 630090, Russia*

<sup>b</sup>*Scientific Research Institute of Clinical immunology, Siberian Branch, Academy of Medical  
Sciences of Russia, Yadrintsevskaya, 14, Novosibirsk, 630099, Russia*

<sup>c</sup>*Kazan National Research Technological University, Karla Marxa, 68, Kazan,  
420015, Russia, e-mail: e.a.kovalenko@niic.nsc.ru*

The host–guest complexation between Tuftsin (Thr-Lys-Pro-Arg) and Cucurbit[7]uril (CB[7]) was confirmed by fluorescent titration procedure. Quantum chemical calculations were used to complement experimental results. According to DFT calculations, a structural binding motif involve hydrogen bonding. The most energetically stable form is when Arg-side (Fig. 1) chain situated in CB[7] cavity. Effects of the Tuftsin-CB[7] complex on proliferation and cytokine activity of immune cells have been studied for examination of immunomodulating properties. It was shown that the complex has a broader spectrum immunomodulating action then free peptide, causing a statistically significant change in production by mononuclear cells of cytokines (TNF- $\alpha$ , IL-2, IFN- $\gamma$  and IL-10), while free peptide activate only TNF- $\alpha$  production.

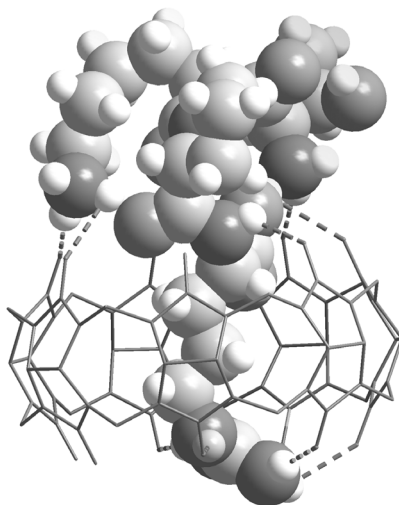


**Figure. 1**

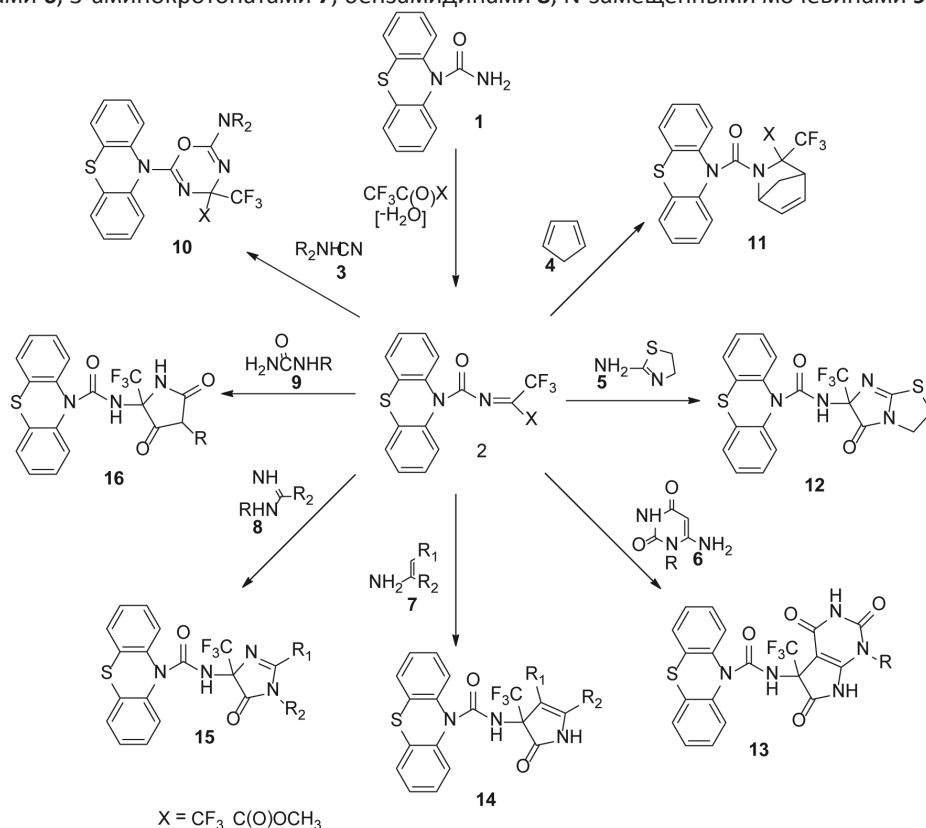
Work was supported by RNF.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФЕНОТИАЗИНИЛКАРБОНИЛИМИНОВ ПОЛИФТОРКЕТОНОВ

**Аксиненко А.Ю., Горева Т.В., Епишина Т.А., Соколов В.Б.**

*Институт физиологически активных веществ РАН,  
142432, Черноголовка, Северный проезд, 1, e-mail: alaks@ipac.ac.ru*

Изучено поведение ранее неизвестных фенотиазинил карбонилиминов полифторкетонов **2** в аза-реакции Дильса-Альдера с цианаминами **3** и цикlopентадиеном **4** и циклоконденсации с C,N- и N,N-нуклеофилами: 2-аминотиазолином **5**, 6-аминоурацилами **6**, 3-аминокротонатами **7**, бензамидинами **8**, N-замещенными мочевинами **9**.



Предложенная методология позволяет конъюгировать фенотиазиновый фармакофорный фрагмент с трифторметилсодержащими пяти- и шестичленными гетероциклами **10-16**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00696.

## РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ АНТИМУТАГЕННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА

Александрова В.А., Домнина Н.С.

*Институт нефтехимического синтеза имени А.В.Топчиева РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 29, e-mail: alexandrova@ips.ac.ru*

Авторами разработан подход к созданию водорастворимых эффективных антимутагенных систем, основанный на сочетании полимерной матрицы поликатионной природы и антирадикальных веществ фенольного типа, включенных в боковую цепь полимера. Такое сочетание обеспечивает электростатическую адсорбцию макромолекулы на поверхности клетки, что способствует увеличению концентрации защитного вещества вблизи мишени действия. Наличие антирадикальных фрагментов в боковой цепи полимера препятствует развитию окислительных реакций, приводящих к повреждению клетки.

Выбор хитозана в качестве полимерной матрицы обусловлен комплексом ценных свойств (нетоксичность, способность к биodeградации и т.д.). Для синтеза конъюгатов хитозана были взяты антиоксиданты (АО) растительного происхождения - галловая кислота (ГК), кверцетин (Кв) и дигидрокверцетин (ДГКв), имеющие различное число гидроксильных групп в структуре АО. Для оптимизации структуры и состава разрабатываемых макромолекулярных АО проведена сравнительная оценка антиокислительной (АОА) и антирадикальной (АРА) активности конъюгатов хитозана с фенольными АО при использовании различных тестов. В результате проведенных исследований показано, что АОА и АРА макромолекулярных АО на основе хитозана и фенольных АО значительно превышает соответствующие показатели низкомолекулярных аналогов. Важно, что такой эффект достигнут при невысоком (1-3 масс.%) содержании вещества фенольного типа ковалентно связанного с макромолекулой.

С использованием растительной тест-системы было показано, что антимутагенная активность конъюгата хитозана с ГК достигала 92% в сравнении с защитным эффектом исходного хитозана – 42% (семена ячменя, доза – 15 Гр).

При использовании цитогенетического метода, позволяющего анализировать частоту хромосомных aberrаций в лимфоцитах периферической крови показано, что с ростом числа гидроксильных групп в структуре низкомолекулярного АО (в ряду ГК, ДГКв) антимутагенная активность конъюгата растет и достигает уровня 51% (при введении вещества после гамма-облучения в дозе 2 Гр).

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КАРБОКСИЛАТЫ ЛАНТАНИДОВ С АНТИОКСИДАНТНЫМ ФЕНОЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ

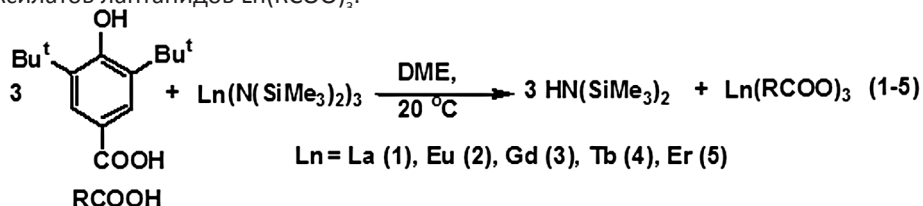
**Антоненко Т.А.,<sup>а</sup> Грачева Ю.А.,<sup>а</sup> Шпаковский Д.Б.,<sup>а</sup> Балашова Т.В.,<sup>б</sup> Бочкарев М.Н.,<sup>б</sup>  
Пушкарев А.П.,<sup>б</sup> Милаева Е.Р.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: taisiya.antonenko@mail.ru

<sup>б</sup>Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,  
603950, Нижний Новгород, Тропинина, 49

<sup>с</sup>Институт физиологически активных веществ РАН,  
142432, Черноголовка, Северный проезд, 1

Соединения лантанидов обладают люминесцентными свойствами и используются в медицине как биомаркеры. Однако, соединения Ln(III) оказывают нефротоксическое действие. В целях снижения токсичности соединений Ln(III) нами предложено ввести в их молекулы антиоксидантную 2,6-диалкилфенольную группу. Получена серия карбоксилатов лантанидов Ln(RCOO)<sub>3</sub>.



Строение комплексов доказано с помощью методов ИК, ЯМР спектроскопии, данных элементного анализа. С помощью масс-спектрометрии установлено, что карбоксилаты **1** и **2** являются димерами. Изучены фотолюминесцентные свойства соединений **1-5**. Обнаружено, что раствор RCOOH в ТГФ не люминесцирует, тогда как спектры **1-5** содержат широкую единичную полосу лиганд-центрированной эмиссии с максимумом при 398 нм. В случае **2** (Eu) коротковолновое возбуждение при 300 нм вызывает слабую эмиссию иона Eu<sup>3+</sup> на 618 нм. В спектре **4** (Tb) присутствуют узкие полосы переходов <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>6</sub>, <sup>7</sup>F<sub>5</sub> при 490 и 550 нм, характерные для иона Tb<sup>3+</sup>. Антиоксидантная активность комплексов исследована методами CUPRAC [Cu(II) → Cu(I)] и ДФПГ. Показано, что активность соединений **1-5** превышает таковую для RCOOH.

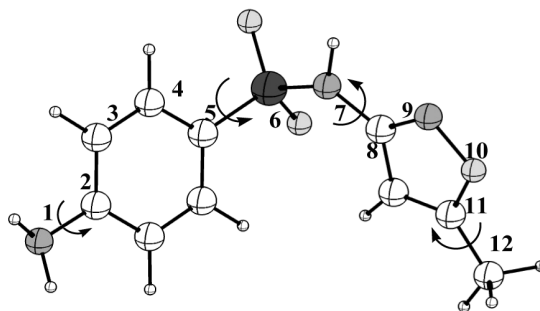
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 14-03-00611.

## КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ СУЛЬФАМЕТОКСАЗОЛА

**Бирюкова М.М., Генык Е.А., Золотарева Н.В.**

Астраханский государственный университет, 414056, Астрахань,  
Татищева, 20а, e-mail: biryukowamasha@yandex.ru, zoloto.chem@gmail.com

Нами была проведена оптимизация сульфаметоксазола, вычислены парциальные заряды на атомах, проанализированы конфигурации молекулярных орбиталей, с целью локализации реакционных центров в молекуле, способных принимать участие в конкурирующих реакциях с ингибитором секреции гормонов гипофиза – меланостатином.



Вычисления сульфаметоксазола проведены: PM3 методом в хартри – фоковском приближении; в рамках теории функционала электронной плотности с использованием B3LYP/6-31G<sup>\*</sup>. Расчеты выполнены в программе Gamess<sup>1</sup>. Координаты атомов молекул были получены из банка данных Pubchem<sup>2</sup>.

В процессе вычислительного эксперимента в структуре сульфаметоксазола между ароматическим кольцом и радикалом изоксазола наблюдаются наиболее заметные деформационные изменения торсионных углов (от 52,0° до 92,3° для <sup>5</sup>C<sup>6</sup>S<sup>7</sup>N<sup>8</sup>C; от 37,5° до 169,2° для <sup>6</sup>S<sup>7</sup>N<sup>8</sup>C<sup>9</sup>N). Выявлены наиболее активные центры нуклеофильной атаки <sup>7</sup>N ( $\Delta q = -0,57$  а.е.), <sup>10</sup>O ( $\Delta q = -0,42$  а.е.), <sup>20</sup>C ( $\Delta q = -0,27$  а.е.), <sup>2</sup>C ( $\Delta q = -0,15$  а.е.), <sup>15</sup>O, <sup>16</sup>O ( $\Delta q = -0,14$  а.е.) и электрофильной атаки <sup>6</sup>S ( $\Delta q = 0,64$  а.е.). Планируется исследовать конкурентную реакцию между сульфаметоксазолом и участком Met – Glu – His – Phe – Arg – Trp – Gly меланостатина. Полученные результаты не противоречат сведениям, приведенным авторами в работе<sup>3</sup> при изучении конформационной подвижности сульфазина.

**Литература**

1. Электронный песчпс: <http://www.msg.ameslab.gov/>.
2. Электронный песчпс: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.
3. Oganessian E.T., Tvorovskii D.E., Mutsueva S. Kh. *Bioorganic Chemistry*, 1999, V. 25, 8, 603.

## ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПРОТИВОТУБЕРКУЛЁЗНОГО АНТИБИОТИКА РИФАМПИЦИНА

**Борисенко М.С., Соловский М.В.**

*Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
199004, Санкт-Петербург, Большой проспект В.О., 31, e-mail: aarghm@yandex.ru*

Антибиотик рифампицин является одним из основных средств, используемых в настоящее время в комбинированной терапии туберкулёза. Однако, рифампицин токсичен, в частности, обладает выраженной гепатотоксичностью. Как известно, одним из распространённых, зарекомендовавших себя на практике, способов снижения токсичности биологически активных веществ (БАВ) является комплексообразование их с синтетическими полиэлектролитами. В данной работе этот приём использован для снижения токсичности рифампицина, содержащего 3 третичные аминогруппы. В качестве полимеров-комплексообразователей, методом радикальной полимеризации, инициируемой АИБН или  $\gamma$ -излучением, синтезированы нетоксичные сополимеры N-винилпирролидона (ВП) с винилуксусной кислотой (ВУК).

Средневязкостные молекулярные массы синтезированных сополимеров составляют 6500–29000 Да. В макроцепях сополимеров реакционноспособные карбоксильные группы разделены микроблоками из звеньев ВП, что облегчает их взаимодействие с молекулами БАВ сложной циклической структуры, к которым относится рифампицин. Комплексы получали в гетерофазных условиях: при добавлении к водным растворам сополимеров ВП с ВУК нерастворимого в воде антибиотика. Полученные водорастворимые полимерные комплексы содержали по данным УФ-спектроскопии 20.6 — 25.2 мас % связанного антибиотика. Комплексообразование рифампицина с сополимерами подтверждали изучением комплексов методом ГПХ на геле сефадекса LH-20 в этаноле.

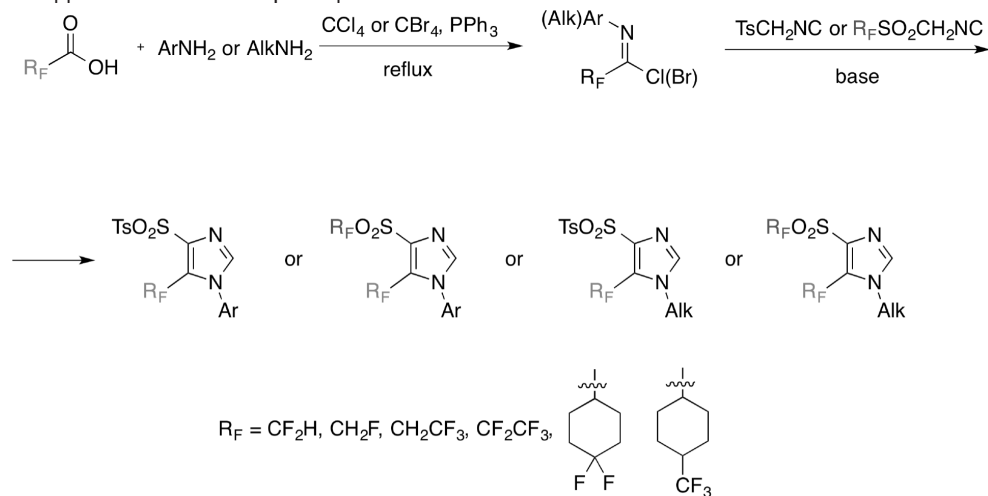
Исследование токсичности комплексов *in vitro* на клеточной культуре М-104 показало, что они в 2.2 — 2.6 раза менее токсичны, чем рифампицин. При проведении микробиологических испытаний установлено, что комплексы сохраняют высокий уровень активности рифампицина в отношении микобактерий туберкулёза. Найденные для них значения минимальных ингибирующих концентраций (МИК) составляют 10 — 12 мкг/мл. МИК рифампицина в отношении *Micobacterium tuberculosis* H37Rv равна 3,1 мкг/мл.

## СИНТЕЗ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ИМИДАЗОЛОВ

**Бунев А.С., Сухоносова Е.В., Наумов С.В., Остапенко Г.И.**

Тольяттинский государственный университет,  
445667, Тольятти, Белорусская, 14, e-mail: a.s.bunев@gmail.com

В докладе будут представлены подходы к получению 5-фторалкиламещенных имидазолов на основе реакции Ван Лейзена.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-00349.

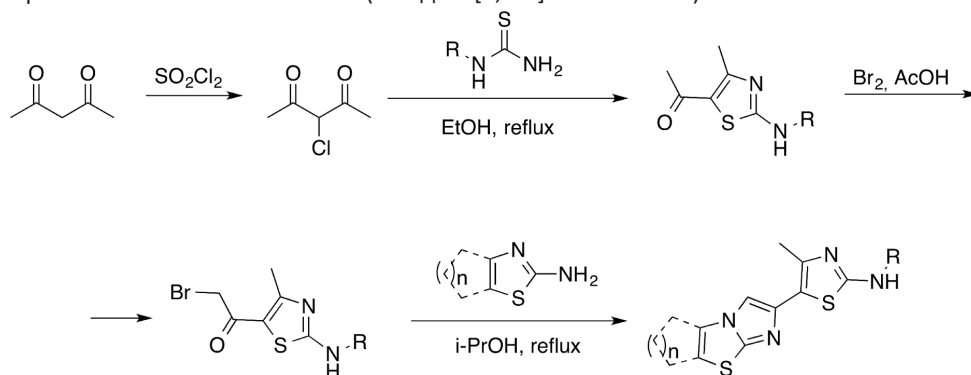


## ПРОИЗВОДНЫЕ 5-(ИМИДАЗО[2,1-*b*]ТИАЗОЛ-6-ИЛ)-4-МЕТИЛТИАЗОЛ-2-АМИНА, КАК НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ ИНГИБИТОРОВ EGFR-КИНАЗЫ

**Бунев А.С., Суханосова Е.В., Талина К.Ю., Остапенко Г.И.**

*Тольяттинский государственный университет,  
445667, Тольятти, Белорусская, 14, e-mail: a.s.bunев@gmail.com*

В докладе будут представлены подходы к получению новых эффективных ингибиторов EGFR-киназы на основе 5-(имидазо[2,1-*b*]тиазола-6-ил)-4-метилтиазол-2-амина.



R = Ar, Het; n = 1-2

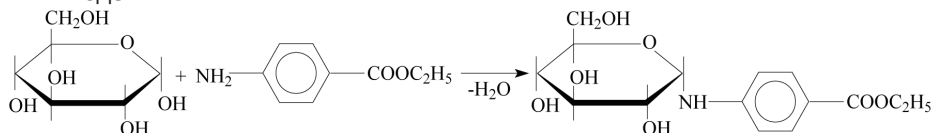
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (г/з 426).

## ВОДОРАСТВОРИМАЯ ФОРМА АНЕСТЕЗИНА

Волкова Т.Г.,<sup>а</sup> Царькова А.И.,<sup>а</sup> Таланова И.О.<sup>б</sup><sup>а</sup>Ивановский государственный университет,  
153025, Иваново, Ермака, 39, e-mail: tgvolkova@yandex.ru<sup>б</sup>Ивановская государственная медицинская академия, 153012, Иваново,  
Шереметевский проспект, 8, e-mail: sterlikova75@mail.ru

Анестезин (бензокаин) – лекарственное вещество, относящееся к группе местных анестетиков. Низкая растворимость анестезина в воде существенно ограничивает его практическое использование. К основным направлениям в разработках современных систем доставки лекарств относится управление их солюбилизационными характеристиками<sup>1</sup>. Известно<sup>2</sup>, что растворимость соединений играет существенную роль в действии лекарственных средств, т.к. определяет скорость их транспорта через биологические мембраны. Поэтому поиск высокоэффективных лекарственных форм анестезина, обладающих хорошей растворимостью и биодоступностью, является актуальной задачей.

Цель данной работы состояла в получении и изучении водорастворимой формы анестезина. Было установлено, что при конденсации с глюкозой получается смесь исходного анестезина и его гликозилированного аналога, соотношение веществ в смеси составляет 30 % и 68,5 % соответственно. С использованием комплекса физико-химических методов были исследованы структура и растворимость полученного соединения в воде.



Разделение смеси, полученной при конденсации, было проведено на основе разной растворимости веществ в таких растворителях, как вода и хлороформ. В докладе проанализированы спектральные данные, свидетельствующие о лучшей растворимости в воде гликозилированной формы анестезина.

**Литература**

1. Shinde A.J. Solubilization of Poorly Soluble Drugs: A Review, Available at: <http://www.pharmainfo.net/reviews/solubilization-poorly-soluble-drugs-review> (accessed 21 november 2009).
2. Исаева Г.А., Дмитриев А.В., Исаев П.П. *Биофизика*, 2002, Т. 47, **3**, 506.

Работа выполнена при поддержке Программы "Научно-исследовательские работы ФГБОУ ВПО "Ивановский государственный университет", 16-02-23.

## ИНГИБИРОВАНИЕ ПИРИДОКСАЛЬ-5-ФОСФАТА ИЗОНИАЗИДОМ: ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ОСНОВАНИЯ ШИФФА *IN VITRO*

Гамов Г.А.,<sup>а</sup> Завалишин М.Н.,<sup>а</sup> Хохлова А.Ю.,<sup>а</sup>  
Александровский В.В.,<sup>а,б</sup> Шарнин В.А.<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000,  
Иваново, Шереметевский проспект, 7, e-mail: georgegamov38@gmail.com

<sup>б</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 153045, Иваново, Академическая, 1

Пиридоксаль-5-фосфат (PLP) известен как кофермент ряда ферментов (трансаминаз, декарбоксилаз и т.д.). PLP-зависимые ферменты катализируют от 140 до 160 биохимических реакций, играют ключевую роль в метаболизме аминокислот, жиров и углеводов, а также в биосинтезе гормонов, нейротрансмиттеров и гема крови.

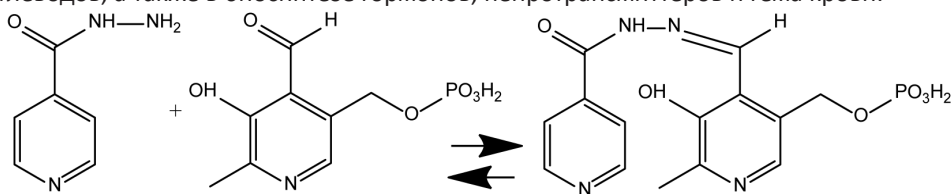


Схема 1. Образование основания Шиффа между изониазидом и пиридоксаль-5-фосфатом

Ингибирование пиридоксаль-5-фосфата путем связывания в устойчивое основание Шиффа с биологически активным амином или гидразидом может представлять собой перспективный путь к созданию противоопухолевых препаратов. Настоящая работа посвящена исследованию образования основания Шиффа между пиридоксаль-5-фосфатом и хорошо известным противотуберкулезным агентом, изониазидом (Схема 1). Устойчивость образующегося основания Шиффа, изменение энтальпии и кинетические характеристики его образования изучены в водных растворах при различных значениях pH, соответствующих клеточной жидкости здоровых и раковых клеток. Также обсуждаются спектральные характеристики (UV-Vis, ЯМР, ИК) данного основания Шиффа.

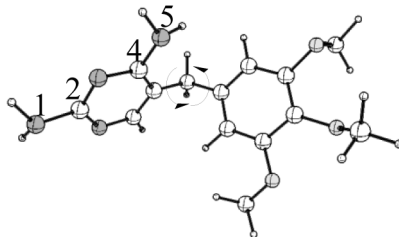
Исследование проведено в НИИ термодинамики и кинетики химических процессов в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-33-60017) и совета по грантам при Президенте Российской Федерации (проект 14.Z56.16.5118-МК).

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ТРИМЕТОПРИМА: КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Геньк Е.А., Бирюкова М.М., Золотарева Н.В.

Астраханский государственный университет,  
414056, Астрахань, Татищева, 20а, e-mail genyk.liza@mail.ru, zoloto.chem@gmail.com

Триметоприм входит в состав препарата «Бисептол» и усиливает антибактериальные свойства сульфаметоксазола<sup>1</sup>. Целью работы явилось изучение строения триметоприма, вычисление энергии МО, частот колебаний, зарядовых величин и поиск реакционных центров. Исследовали нейтральную и ионизированные формы триметоприма. Квантово-химические расчеты выполнены методами PM3, 6-31G\*/RHF и B3LYP/6-31G\* в программе Gamess<sup>2</sup>.



Установлены локальные минимумы конформаций триметоприма. Величина энергетической щели составила 11,86 эВ. Наиболее вероятными центрами  $S_E$ -атаки в молекуле являются  $^1N$ ,  $^5N$  (-0,95 а.е.). Центрами  $S_N$ -атаки являются  $^2C$ ,  $^4C$  (0,73 а.е.). Вычисленные частоты колебаний:  $\nu_s(NH_2)$  в диапазоне 3487  $cm^{-1}$ – 3500  $cm^{-1}$ ;  $\nu_{as}(NH_2)$  в диапазоне 3610  $cm^{-1}$ – 3630  $cm^{-1}$ ;  $\delta(NH_2)$  в диапазоне 1638  $cm^{-1}$ – 1662  $cm^{-1}$ . В таблице 1 приведены рассчитанные термодинамические функции триметоприма.

Таблица 1. Рассчитанные *ab initio* термодинамические функции триметоприма (газ)

| T, K   | $S^\circ(T)$ , ж/(моль·К) | $H^\circ(T)-H^\circ(0)$ , кДж/моль | $G^\circ(T)$ , кДж/моль |
|--------|---------------------------|------------------------------------|-------------------------|
| 278,15 | 596,884                   | 38,589                             | 784,485                 |
| 298,15 | 617,935                   | 43,990                             | 772,336                 |
| 348,15 | 669,390                   | 58,948                             | 740,146                 |

Имитируя воздействие  $S_E$ -реагента, исследовали протонированную форму триметоприма в состоянии  $M=1$ ,  $q=2$ . Энергетическая щель составила 7,74 эВ. В случае  $S_N$ -реагента исследовали гидроксильную форму триметоприма в состоянии  $M=1$ ,  $q=-2$ . Энергетическая щель составила 9,61 эВ. Таким образом, энергетически выгодным является электрофильность протонированной формы триметоприма.

## Литература

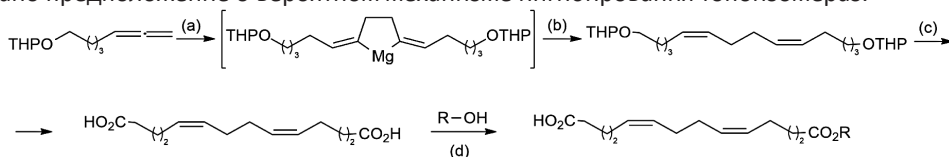
1. Panciera D.L., Post K. *Can. J. Vet. Res.*, 1992, V. 56, 4, 349.
2. Электронный ресурс: <http://www.msg.ameslab.gov/>.

## 5Z,9Z-ДИЕНОВЫЕ КИСЛОТЫ: СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ

Дьяконов В.А., Джемилева Л.У., Макаров А.А., Салимова А.Р.,  
Туктарова Р.А., Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа РАН,  
450075, Уфа, проспект Октября, 141, e-mail: DyakonovVA@gmail.com

В развитие иницированных ранее исследований<sup>1-4</sup> по разработке таргетных малотоксичных противоопухолевых препаратов разработан оригинальный метод синтеза производных 5Z,9Z-диеновых кислот, основанный на реакции каталитической этерификации (5Z,9Z)-тетрадека-5,9-диеновой кислоты спиртами различной структуры под действием DCC/DMAP. Для ряда синтезированных кислот обнаружена высокая цитотоксичность в отношении клеточной линии рака почки НЕК293 и ингибирующая активность *in vitro* синтезированных кислот по отношению к человеческим топоизомеразам I и II $\alpha$ . На основе исследований *in silico* с привлечением молекулярного докинга высказано предположение о вероятном механизме ингибирования топоизомераз.



R = alkyl, aryl, hetero, hetaryl, steroid

(a): EtMgBr, Mg, Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> (5 mol%), diethyl ether; (b): H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>; (c): H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, acetone, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; (d): DMAP, DCC, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

### Литература

1. D'yakonov, V.A.; Makarov, A.A.; Dzhemileva, L.U.; Makarova, E.Kh.; Khusnutdinova, E.K.; Dzhemilev, U.M. *Chem. Commun.* 2013, **49**, 8401.
2. D'yakonov, V.A.; Dzhemileva, L.U.; Makarov, A.A.; Mulyukova, A.R.; Baev, D.S.; Khusnutdinova, E.K.; Tolstikova, T.G.; Dzhemilev U.M. *Curr. Cancer Drug Targets*, 2015, **15**, 504.
3. D'yakonov, V.A.; Dzhemileva, L.U.; Makarov, A.A.; Mulyukova, A.R.; Baev, D.S.; Khusnutdinova, E.K.; Tolstikova, T.G.; Dzhemilev U.M. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2015, **25**, 2405.
4. D'yakonov, V.A.; Dzhemileva, L.U.; Tuktartova, R.A.; Makarov, A.A.; Islamov, I.I.; Mulyukova, A.R.; Dzhemilev U.M. *Steroids*, 2015, **102**, 110.

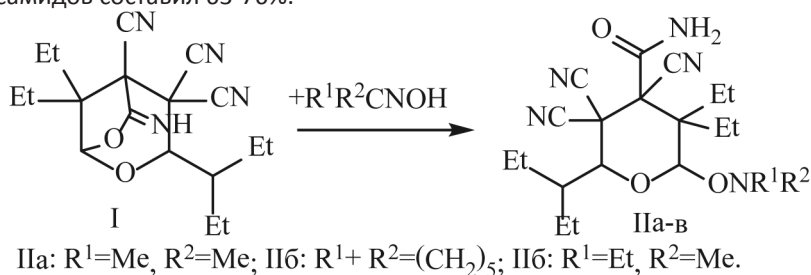
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, 14-13-00263 и Гранта Президента РФ, МД-6293.2016.3.

**СИНТЕЗ 2-АЛКИЛ-5,5-ДИАЛКИЛ-6-АЛКИЛИДЕНАМИНООКСИ-3,3,4-ТРИЦИАНОТЕТРАГИДРО-2H-ПИРАН-4-КАРБОКСАМИДОВ****Еремкин А.В., Насакин О.Е., Давыдова В.В.**

Чувашский государственный университет им. И.Н.Ульянова,  
428015, Чебоксары, Московский проспект, 15, e-mail: eremkin80@mail.ru

Ранее сообщалось, что 6-имино-2,7-диоксабицикло[3.2.1]октан-4,4,5-трикарбонитрилы обнаружили способность подавлять рост опухолевых клеток, а для таких подгрупп как клетки рака прямой кишки, меланомы и рака почек наблюдалось цитотоксическое действие<sup>1</sup>. В связи с этим исследования в области синтеза и модификации производных диоксабициклов интересны с точки зрения поиска потенциальных противораковых препаратов.

Продолжая исследования свойств 6-имино-3-(пентан-3-ил)-8,8-диэтил-2,7-диоксабицикло [3.2.1]октан-4,4,5-трикарбонитрила (I)<sup>2</sup> и реакций полинитрильных гетероциклов с нуклеофилами<sup>3</sup> нами изучено взаимодействие соединения I с оксимами кетонов. Было установлено, что, в результате селективной атаки О-нуклеофила по ацетальному электронодефицитному атому углерода цикла, произошло раскрытие дигидрофураниминного фрагмента диоксабициклического каркаса. Выход 2-алкил-5,5-диалкил-6-алкилиденаминоокси-3,3,4-трицианотетрагидро-2H-пиран-4-карбоксамидов составил 63-76%.



Строение соединений II было установлено по данным ИК, масс, ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии.

**Литература**

1. Лычиков А.Н., Насакин О.Е., Шевердов В.П., Каюков Я.С. *Химико-фармацевтический журнал*, 2000, **34** 11.
2. Еремкин А.В., Ершов О.В., Мольков С.Н., Шевердов В.П., Насакин О.Е., Каюков Я.С., Тафеенко В.А. *Журнал органической химии*, 2006, **42**, 210.
3. Липин К.В., Еремкин А.В., Ершов О.В., Каюков Я.С., Насакин О.Е., Тафеенко В.А. *Журнал органической химии*, 2008, **44**, 1423.

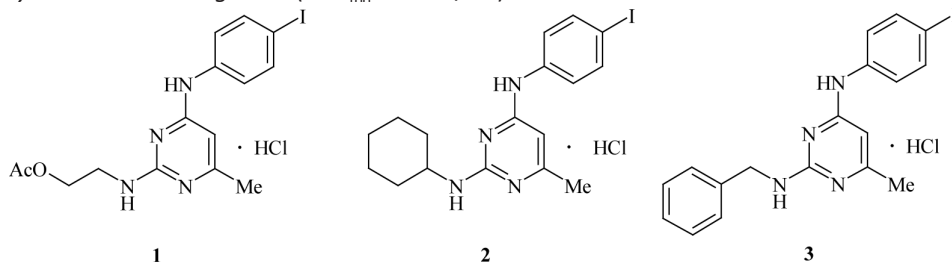
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФН, проект 15-13-10029.

## ПОИСК ЭФФЕКТИВНЫХ АНТИМИКОБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПРЕПАРАТОВ В РЯДУ 2-АМИНОЗАМЕЩЕННЫХ 4-(ЙОДФЕНИЛ) АМИНО-6-МЕТИЛПИРИМИДИНОВ

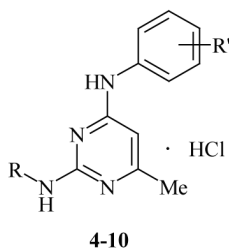
**Еркин А.В., Крутиков В.И.**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26,  
e-mail: anerkin@yandex.ru

Модификация структуры 6-метил-2-тиоурацила привела к соединениям **1-3**, из которых последнее обладало наибольшим эффектом угнетения роста клеток *Mycobacterium smegmatis* ( $MIC_{100} < 2$  мкг/мл).



Аналоги пиримидина **3**, отличавшиеся от прототипа минимальной степенью трансформации структуры (соединения **4-9**), демонстрировали сопоставимый уровень антимикобактериальной активности.



$R = Ph(CH_2)_2$ ,  $R' = 4-I$  (**4**);  $R = PhCH_2$ ,  $R' = 3-I$  (**5**);  $R = PhCH(Me)$ ,  $R' = 4-I$  (**6**);  $R = Ph$ ,  $R' = 4-I$  (**7**);

$R = 4-MeC_6H_4$ ,  $R' = 4-I$  (**8**);  $R = (фуран-2-ил)метил$ ,  $R' = 4-I$  (**9**)

Отсутствие корреляции типа «структура-свойство» создало проблему выявления соединения-лидера в ряду пиримидинов **3-9**. Путем ее решения представляется исследование свойств потенциальных метаболитов соединения **3**. Данные биологических испытаний свидетельствуют о том, что к числу таковых может быть отнесен пиримидин **10** ( $R = PhCH_2$ ,  $R' = 4-OH$ ) ( $MIC_{100} 5$  мкг/мл) как первичный продукт ферментативного гидролиза соединения **3**.

## СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПЭГ-СОДЕРЖАЩИХ ПОРФИРИНОВ

**Жданова К.А.,<sup>а</sup> Черепанова К.С.,<sup>а</sup> Акишина А.К.,<sup>а</sup> Савко М.А.,<sup>б</sup> Брагина Н.А.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Московский технологический университет,

119571, Москва, проспект Вернадского, 86, e-mail: zhdanova\_k@mirea.ru

<sup>б</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, 119991, Москва, Косыгина, 4

Модификация гидроксипорфиринов остатками полиэтиленгликоля (ПЭГ) расширяет биомедицинскую область применения тетрапирролов. Подобные соединения могут быть востребованы в ФДТ при лечении как раковых опухолей, так и поверхностных ран, ожогов и трофических язв.

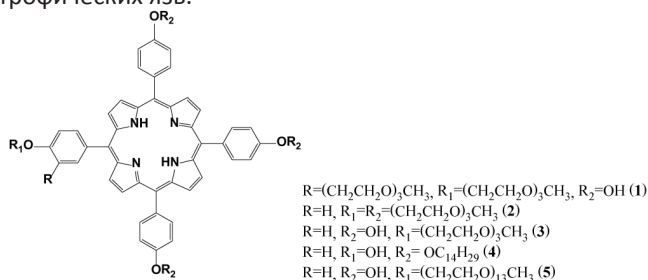


**Рисунок 1.** Структура порфиринов

В данной работе методом смешанно-альдегидной монопиррольной конденсации был синтезирован ряд ПЭГ-содержащих тетрафенилпорфиринов (ТФП) с использованием функционализированных бензальдегидов согласно двум подходам: в смеси органических растворителей<sup>1</sup> и в водно-мицеллярной среде<sup>2</sup>. Выбор способа синтеза зависит от амфифильности целевых соединений: предпочтительным методом для получения порфиринов с длинноцепными заместителями и остатками олиго- и ПЭГ является модифицированный метод Адлера, т.к. значительно упрощена схема синтеза и условия выделения. Гидроксизамещенные порфирины с олиго- и ПЭГ-заместителями оказалось целесообразнее синтезировать в водно-мицеллярной среде.

Была изучена фотокаталитическая активность полученных соединений, солюбилизированных плуроником F127, в реакции окисления триптофана в воде. Было показано, что модификация ТФП остатками ПЭГ приводит к повышению фотокаталитической активности порфирина. Наибольшей активностью в реакции фотоокисления триптофана обладало соединение **2**.

### Литература

1. Sun Z., She Y., Zhong R. *Front. Chem. Eng. China*, 2009, V. 3, 4, 457.
2. Bonar-Law R.P. *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 3623.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00459 мол\_а.



## ГЕРМАНИЙОРГАНИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ ПРЕДОТВРАЩАЕТ ДИСФУНКЦИЮ МИТОХОНДРИЙ

**Жигачева И.В., Бурлакова Е.Б.**

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,  
119334, Москва, Косыгина, 4, e-mail:zhigacheva@mail.ru*

Внутрикомплексные трициклические соединения германия –герматраны обладают широким спектром биологической активности. Целью нашей работы было изучение влияния 1-(герматран-1-ил)-1-оксиэтиламин (брутто формула -  $N(CH_2CH_2O)_3Ge(OCH_2CH_2)NH_2$ ), именуемого в дальнейшем герматраном, на биоэнергетические характеристики митохондрий печени крыс.

В условиях имитирующих стресс (инкубация митохондрий печени крыс в гипотонической среде, содержащей  $1\text{ mM } K_2HPO_4$ ) увеличивалась интенсивность флуоресценции конечных продуктов ПОЛ в 2.5 и 5 раз соответственно. Герматран в концентрациях  $10^{-5}$  и  $10^{-11}\text{ M}$  снижал интенсивность флуоресценции продуктов ПОЛ почти до контрольных значений (рис.1), что, возможно, свидетельствовало о наличии у препарата анти-стрессовых свойств.

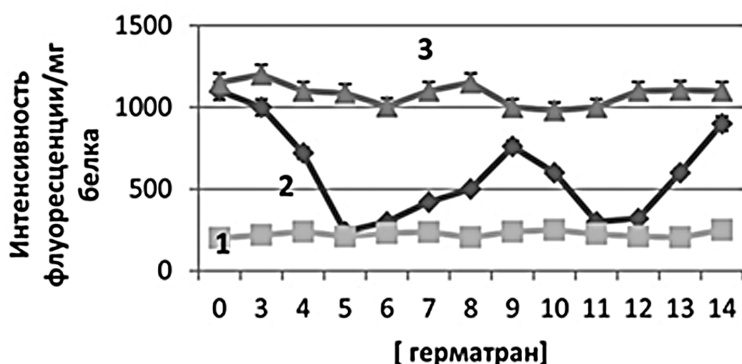


**Рисунок 1.** Влияние различных концентраций герматрана на интенсивность ПОЛ в мембранах митохондрий проростков гороха. 1-Контроль; 2-герматран; 3-"старение" митохондрий

В этих же концентрациях препарат изменял биоэнергетические характеристики митохондрий печени крыс. Он увеличивал максимальные скорости окисления НАД-зависимых субстратов и сукцината на 53-54% ( $10^{-11}\text{ M}$ ) и на 26-32% ( $10^{-5}\text{ M}$ ). При этом увеличивалась и эффективность окислительного фосфорилирования: величина дыхательного контроля возрастала на 33-50% (при окислении НАД-зависимых субстратов) и на 16-20% (при окислении сукцината). Можно предположить, что влияние герматрана на функциональное состояние митохондрий обусловлено его антиоксидантными свойствами. Предотвращая активацию ПОЛ, герматран, по-видимому, способствует сохранению функционального состояния митохондрий.

**АДАПТОГЕННЫЕ СВОЙСТВА ПРЕПАРАТА «АНФЕН»****Жигачева И.В., Бурлакова Е.Б.***Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,  
119334, Москва, Косыгина, 4, e-mail: zhigacheva@mail.ru*

Стрессовые факторы приводят к смещению антиоксидантно–прооксидантного равновесия в сторону увеличения продукции активных форм кислорода (АФК), что вызывает развитие ряда патологических состояний<sup>1</sup>, обусловленных повреждением компонентов клетки. Основным источником АФК в этих условиях у животных являются митохондрии<sup>2</sup>. Исходя из этого, можно предположить, что препараты, обладающие адаптогенными свойствами должны влиять на генерацию АФК этими органеллами. В первую очередь на эту роль претендуют антиоксиданты. В качестве объекта исследования нами был выбран антиоксидант из класса пространственно-затрудненных фенолов - (1-N-(ацетиламидо)-1-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-пропанат натрия) –Анфен.

Изучение влияния этого препарата на генерацию АФК и, следовательно, активацию перекисного окисления липидов (ПОЛ) проводили на крысах, подвергнутых стрессу. В качестве стрессового воздействия использовали модель острого алкогольного отравления (ОАО) и острой гипобарической гипоксии (ОГГ), которые в 1,4-3 раза увеличивали интенсивность флуоресценции продуктов ПОЛ в мембранах митохондрий печени. Введение животным  $10^{-6}$  М и  $10^{-13}$  М анфена за 45 минут до воздействия приводило к снижению флуоресценции продуктов ПОЛ до контрольных значений.

Препарат в концентрациях  $10^{-6}$ М и  $10^{-13}$ М предупреждал изменения функциональных характеристик митохондрий печени в условиях ОГГ. В этих же концентрациях анфен в 3,5-4,5 раз увеличивал продолжительность жизни и на 20-30% повышал выживаемость мышей в условиях различных видов гипоксии и ОАО. Более того, он снижал мембранный потенциал митохондрий на 12-15%, не нарушая синтез АТФ, что вызывает 80% снижение генерации активных форм кислорода этими органеллами<sup>3</sup>.

Проявляя антиоксидантную активность и осуществляя «мягкое» разобщение анфен защищает организм от оксидативного стресса.

**Литература**

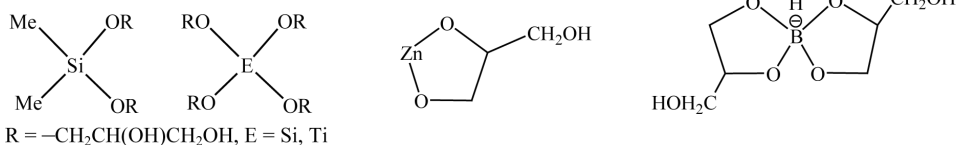
1. Tailor N.L., Day D.A., Millar A.H. *J. of Exp. Botany*, 2003, V. 55, **394**, 1.
2. Plotnikov E., Chupyrkina A., Vasileva A., Kazachenko A., Zorov D. *BBA*, 2008, **1777**, 58.
3. Korshunov S., Skulachev V., Starkov A. *FEBS Letters*, 1997, **41**, 15.

## ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ГЛИЦЕРОЛАТОВ КРЕМНИЯ, ТИТАНА, ЦИНКА И БОРА

**Иваненко М.В., Шадрина Е.В., Ларченко Е.Ю., Хонина Т.Г.**

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: mariav.ivanenko@gmail.com*

Глицеролаты кремния, титана, цинка и бора:



были использованы нами для получения золь-гель методом фармакологически активных гидрогелей, перспективных в качестве лекарственных средств для местного применения<sup>1-4</sup>.

В данной работе исследованы процессы гидролитических превращений элементсодержащих глицеролатов в водных и водно-глицериновых средах в различных мольных соотношениях элементсодержащий глицеролат : глицерин : вода и при различных температурах.

Выявлены особенности процесса, установлен ряд реакционной способности: наименее активны глицеролаты цинка, наибольшую активность проявляют глицеролаты бора и кремния. Установлен состав продуктов гидролитических превращений. Показано, что в водно-глицериновых средах процесс гидролиза существенно замедляется.

Полученные результаты позволили выбрать оптимальные составы гидрогелей и обосновать их структуру.

### Литература

1. Хонина Т.Г., Ларионов Л.П., Русинов Г.Л. и др. *Патент 2255939 РФ, 2005.*
2. Чупахин О.Н., Хонина Т.Г., Ларионов Л.П. и др. *Патент 2382046 РФ, 2010.*
3. Чупахин О.Н., Иваненко М.В., Хонина Т.Г. и др. *Патент 2458929 РФ, 2012.*
4. Штанько И.Н., Хонина Т.Г., Бондарев А.Н. и др. *Патент 2520969 РФ, 2014.*

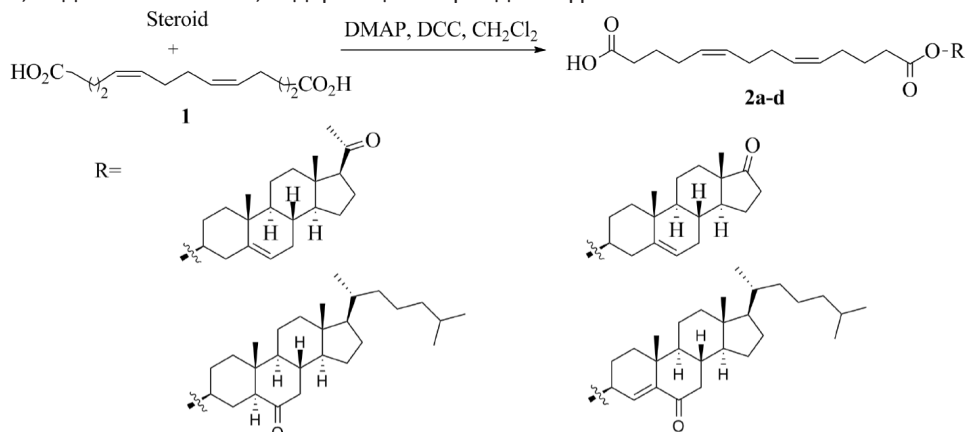
Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы Уральского отделения РАН, код III.1П, проект 15-21-3-5.

## СТЕРОИД-СОДЕРЖАЩИЕ 5Z,9Z-ДИЕНОВЫЕ КИСЛОТЫ - ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ ПРЕПАРАТЫ

**Ишмухаметова С.Р., Туктарова Р.А., Джемилева Л.У., Дьяконов В.А., Джемилев У.М.**

Институт нефтехимии и катализа РАН,  
450075, Уфа, проспект Октября, 141, e-mail: ink@anrb.ru

Учитывая неуклонно растущий интерес к конъюгатам на основе стероидных молекул,<sup>1</sup> проявляющих противоопухолевую активность, а также полученные нами ранее положительные результаты по синтезу эффективных ингибиторов человеческой топоизомеразы I на основе сложных эфиров холестерина и (5Z,9Z)-тетрадека-5,9-диеновой кислоты<sup>2</sup> в предлагаемой работе синтезирован ряд новых производных 5Z,9Z-диеновых кислот, содержащих стероидный фрагмент.



Обнаружена высокая ингибирующая активность *in vitro* синтезированных кислот по отношению к человеческой топоизомеразе I и цитотоксичность в отношении клеточной линии рака почки HEK293. На основе исследований *in silico* с привлечением докинга высказано предположение о вероятном механизме ингибирования топоизомеразы I.

### Литература

1. Li W., Wang D., Chi Y., et.al. *Atherosclerosis*, 2013, **226**, 102.
2. D'yakonov V.A., Dzhemileva L.U., Tuktarova R.A., et. al. *Steroids*, 2015, **102**, 110.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант 14-13-00263.

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ХЛОРИНА $e_6$ С МАКРОМОЛЕКУЛАМИ

**Клименко И.В.,<sup>а</sup> Лобанов А.В.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,  
119334, Москва, Косыгина, 4, e-mail: inna@deom.chph.ras.ru,

<sup>б</sup>Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, 119991, Москва, Косыгина, 4

Одной из важнейших задач при создании новых лекарственных средств, применяемых при фотодинамической терапии, является исследование физико-химических свойств и биологической активности новых порфиринсодержащих объектов, в частности, водорастворимых производных хлорофилла.

В данной работе исследованы оптическое поглощение и флуоресценция различных супрамолекулярных систем на основе хлорина  $e_6$  ( $He_6$ ). Изучено влияние различных вспомогательных веществ, таких, как поливинилпирролидон (ПВП), полиэтиленгликоль (ПЭГ), бычий сывороточный альбумин (БСА), хитозан, тритон X-100 (ТХ-100), гексаметафосфат натрия (ГМФ), полидиметилдиаллиламмония хлорид (ПДДА) на спектральные характеристики  $He_6$ . Установлено, что спектрально-флуоресцентные свойства таких систем, как  $He_6$ -ПВП,  $He_6$ -ПЭГ,  $He_6$ -БСА,  $He_6$ -ТХ-100,  $He_6$ -ГМФ,  $He_6$ -ПДДА свидетельствуют о дезагрегации молекул хлорина  $e_6$ , последовательном взаимодействии их со вспомогательными веществами в растворах и образовании молекулярных ассоциатов и молекулярных комплексов. Система  $He_6$ -хитозан характеризуется агрегацией пигмента в растворе, что уменьшает фотохимическую активность фотосенсибилизатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-03591.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ХЛОРОФИЛЛОМ И ВИТАМИНОМ К<sub>3</sub>

**Клименко И.В.,<sup>a</sup> Лобанов А.В.<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,  
119334, Москва, Косыгина, 4, e-mail: inna@deom.chph.ras.ru,

<sup>b</sup>Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, 119334, Москва, Косыгина, 4

Взаимодействия между природными и синтетическими порфиринами и биологически активными соединениями, включающие перенос электронов и энергии, играют важную роль в физико-химических и фотобиологических процессах. В процессе природного фотосинтеза электроны от молекул хлорофилла (Хл) в возбужденном синглетном состоянии последовательно передаются по электротранспортной цепи с участием обратимых переносчиков, таких как производные хинонов.

В данной работе с использованием спектральных методов представлен анализ взаимодействия хлорофилла с фоточувствительным акцептором электронов 2-метил-1,4-нафтохинон (МНХ, витамин К<sub>3</sub>). Спектры оптического поглощения (220-900 нм) регистрировали с помощью UV-VIS спектрофотометра TU-1901 фирмы "Beijing Purkinje General Instrument Co, Ltd". Анализ плохо разрешенных спектров поглощения проводили на основе разложения его на гауссовы составляющие. Регистрация спектров флуоресценции в области 600-800 нм проводили с использованием спектрофлуориметра «Флюорат-02 Панорама» фирмы «Люмэкс». Длина волны возбуждения составляла 430 нм. Все измерения проводили при комнатной температуре в стандартных кварцевых кюветах К10 с длиной оптического пути 1 см.

Показано, что тушение флуоресценции Хл в этанольном растворе с МНХ описывается линейными участками в координатах Штерна-Фольмера в случае концентрации Хл  $1 \times 10^{-5}$  М и МНХ  $6.7 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$  М. В этих условиях комплексообразование между Хл и МНХ не происходит, и процесс переноса электрона имеет динамический тип. С повышением концентрации МНХ доминирует процесс переноса энергии с МНХ на Хл статического или смешанного типа.

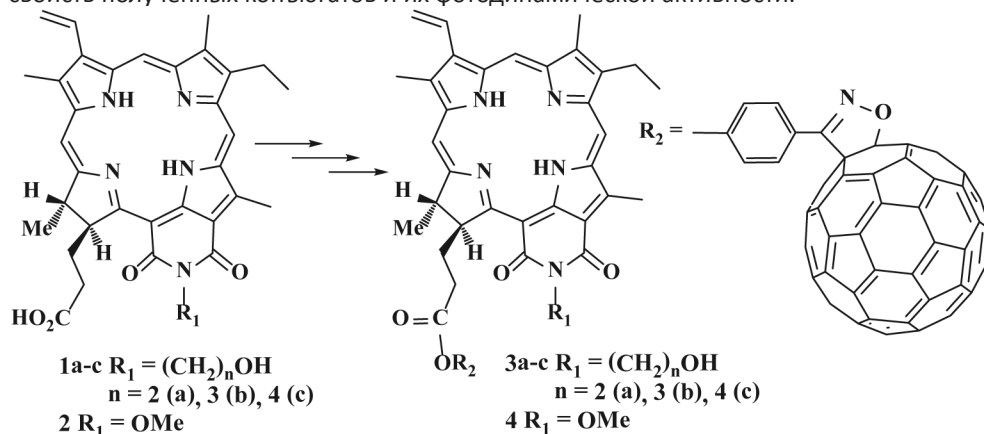
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-03591.

# СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ РЯДА ЦИКЛОИМИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРИНА $P_6$ И ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}$

Колпакова Т.М., Климова М.А., Кармова Ф.М., Лебедева В.С., Миронов А.Ф.

Московский технологический университет,  
119571, Москва, проспект Вернадского, 86, e-mail: phsstr@gmail.com

Поиск новых эффективных фотосенсибилизаторов (ФС) для ФДТ рака и антимикробной фотодинамической инактивации вызвал значительный интерес к синтезу и изучению свойств конъюгатов тетрапиррольных соединений и фуллеренов. Гибридные структуры на основе природных хлоринов, интенсивно поглощающих в области 700-750 нм, и фуллеренов, генерирующих различные активные формы кислорода, могут обеспечивать существенно большую эффективность действия ФС. Нами получены конъюгаты циклических имидов хлорина  $p_6$ , ранее показавших значительную фотодинамическую эффективность *in vitro* и *in vivo*, и фуллерена  $C_{60}$ . Конъюгаты **3a-c** и **4** синтезированы 1,3-диполярным циклоприсоединением к двойной связи фуллерена нитрилоксида, образующегося из гидроксииминометилзамещенного хлорина под действием диацетоксиидбензола. Взаимодействием *N*-гидроксиалкил- **1a-c** и *N*-метоксциклоимидов **2** с 4-гидроксibenзальдегидом в присутствии EEDQ синтезированы соответствующие формилхлорины, превращенные в дальнейшем в гидроксииминометилзамещенные производные. Последние реагировали с диацетоксиидбензолом и  $C_{60}$  в толуоле при комнатной температуре с образованием конъюгатов **3a-c** и **4** с выходом 32-53%. В настоящее время ведется работа по изучению фотофизических свойств полученных конъюгатов и их фотодинамической активности.



Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, государственное задание 01201461068.

## КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ХРОМА В ПОЛУЧЕНИИ ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ ВИНИЛФОСФОНАТОВ

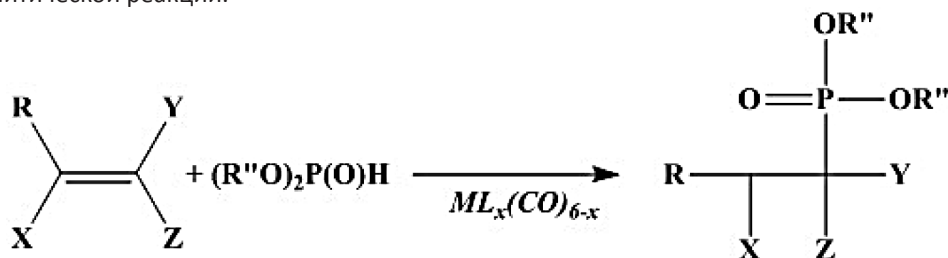
**Курамшин А.И., Колпакова Е.В., Плотникова А.В., Васильев Е.В., Мирзаянов И.И.,  
Черкасов Р.А., Галкин В.И.**

Казанский (Приволжский) федеральный университет, химический Институт  
им. А.М. Бутлерова, 420008, Казань, Кремлевская, 18, e-mail: fea\_naro@mail.ru

Функционализированные винилфосфонаты являются прекурсорами лекарственных препаратов, однако их синтез осложняется двумя факторами: присоединение диалкилфосфористых кислот к неактивированным кратным связям протекает только в условиях радикальной реакции, отличающейся низкой селективностью, а реакция диалкилфосфитов с сопряженными гетеродиенами  $\text{—C=C—X}$ , как правило, реализуется как присоединение по связи  $\text{C=C}$ , без образования винилфосфоната.

Одним из методов решения этих проблем является применение каталитических и стехиометрических реакций между непредельными субстратами и диалкилфосфитами, в которых региоселективность процесса обеспечивается комплексами переходных металлов<sup>1,2</sup>.

Нами обнаружен ряд катализируемых комплексами металлов 6 группы процессов присоединения диалкилфосфитов к субстратам, инертным к нуклеофильному гидрофосфорилированию; для несимметричных субстратов присоединение селективно протекает как по, так и против правила Марковникова в зависимости от условий каталитической реакции.



Другое направление применения металлов группы хрома в синтезе фосфонатов заключается во внутрисферном гидрофосфорилировании сопряженных гетеродиенов, которое инактивирует связь  $\text{C=C}$  гетеродиена и дает металлоорганические гидрокси-, amino- и меркаптовинилфосфонаты.

### Литература

1. Kuramshin A.I., Nikolaev A.A., Cherkasov R.A. *Mendeleev Communications*, 2005, V. 15, **4**, 155.
2. Kuramshin A.I., Karpenko E.A., Cherkasov R.A. *Russian Journal of General Chemistry*, 2001, V. 71, **2**, 191.



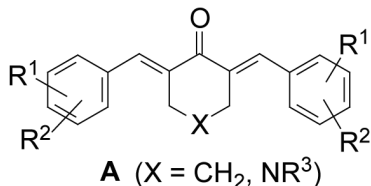
# АНТИПРОЛИФЕРАТИВНЫЕ 1,5-ДИАРИЛ-3-ОКСО-1,4-ПЕНТАДИЕНЫ НА ОСНОВЕ (4-ОКСОПИПЕРИДИН-1-ИЛ)(АРИЛ) МЕТИЛФОСФОНАТНОГО ФРАГМЕНТА

Макаров М.В.,<sup>а</sup> Рыбалкина Е.Ю.,<sup>б</sup> Брель В.К.<sup>а</sup>

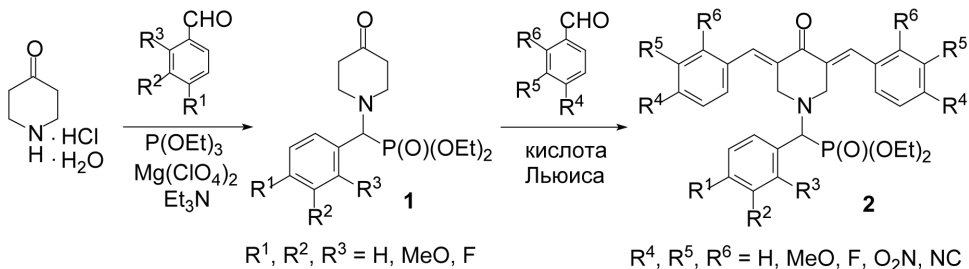
<sup>а</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
119991, Москва, Вавилова, 28, e-mail: mmak78@yandex.ru

<sup>б</sup>Российский онкологический научный центр им. Н.Н. Блохина,  
115478, Москва, Каширское шоссе, 24

Циклические 1,5-диарил-3-оксо-1,4-пентадиены (**A**) являются синтетическими аналогами природного соединения куркумин, отличающегося выраженной противораковой активностью при низкой острой токсичности.



Данные сопряженные диеноны были предложены для преодоления некоторых фармакологических недостатков куркумина (плохая растворимость, биодоступность и низкая устойчивость при физиологических значениях pH). Значительный интерес среди таких аналогов представляют 3,5-бис(арилиден)-4-пиперидоны из-за наличия в их молекулах пиперидинового азота, за счет которого возможна структурная модификация диенонового фармакофора. В настоящей работе реакцией ароматических альдегидов с [(4-оксопиперидин-1-ил)(арил)метил]фосфонатами **1** в присутствии кислот Льюиса получены новые фосфорсодержащие 3,5-бис(арилиден)-4-пиперидоны **2**.



В экспериментах *in vitro* фосфонаты **2** обнаружили высокую ингибирующую активность в отношении клеточных линий злокачественных опухолей PC3, HCT116 и MCF7 ( $\text{IC}_{50}$  2.5–8.5 мкмоль/л).

Работа поддержана РФФИ, проект 14-03-00687.

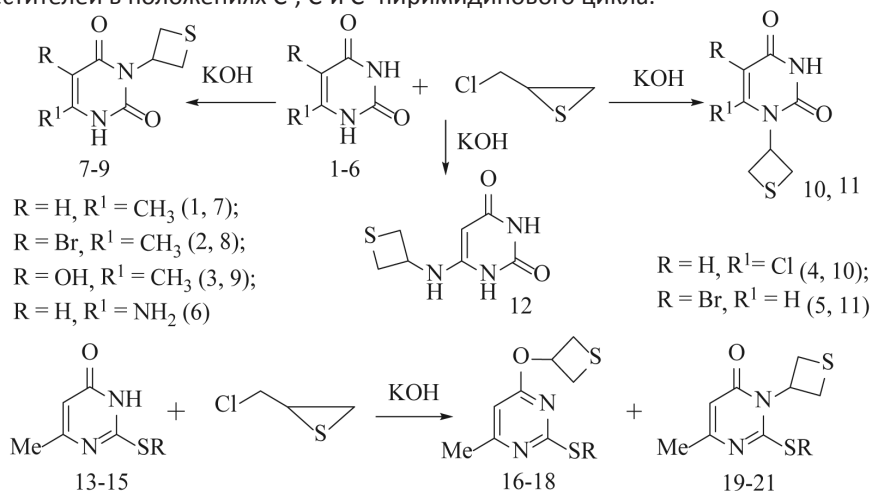
## РЕАКЦИИ 2-ГАЛОГЕНМЕТИЛТИИРАНОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРИМИДИНА – НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ СИНТЕЗА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Мещерякова С.А., Мунасипова Д.А., Шумадалова А.В., Фаттахова И.Я.**

Башкирский государственный медицинский университет,  
450000, Уфа, Ленина, 3, e-mail: shumadalova@yandex.ru

Перспективным направлением поиска новых биологически активных пириимидинов является исследование их реакций с новыми реагентами, приводящими к образованию неизвестных рядов гетероциклических соединений. Примером такого типа реагентов являются тираны.

Нами впервые исследованы реакции производных пириимидин-2,4(1*H*,3*H*)-диона **1-6** с 2-хлорметилтиираном в протонных растворителях и установлено, что при эквимольном соотношении реагентов в присутствии гидроксида калия при перемешивании протекает тиран-тиетановая перегруппировка с образованием *N*-(тиетан-3-ил)пириимидин-2,4(1*H*,3*H*)-дионов, в случае 2-(алкилтио)пириимидин-4(3*H*)-онов **13-15** - смеси продуктов *O*<sup>4</sup>- и *N*<sup>3</sup>-тиетанилирования. Методами 2D спектроскопии ЯМР определено направление тиетанилирования пириимидин-2,4(1*H*,3*H*)-дионов, зависящее от заместителей в положениях C<sup>2</sup>, C<sup>5</sup> и C<sup>6</sup> пириимидинового цикла.



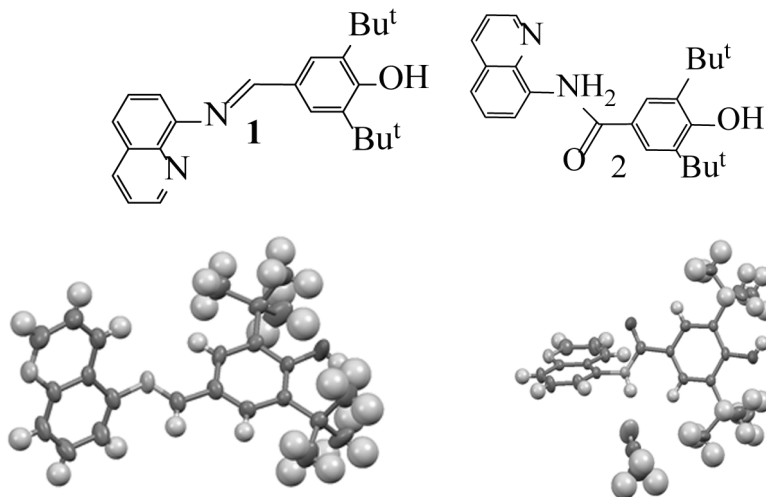
На основе 6-метил-3-(тиетан-3-ил)урацила синтезированы C<sup>5</sup>-аминометил-, N<sup>1</sup>-алкилпроизводные, содержащие тиетановый цикл с различной степенью окисления атома серы, среди которых выявлены перспективные биологически активные, практически нетоксичные соединения, обладающие антиокислительной, гипотензивной, психотропной активностями.

## СИНТЕЗ И ОЦЕНКА АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛА С ФРАГМЕНТОМ ХИНОЛИНА

**Михалёв О.В., Шпаковский Д.Б., Грачёва Ю.А., Альбов Д.В., Антоненко Т.А.,  
Асланов Л.А., Милаева Е.Р.**

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва,  
119991, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: mov@med.chem.msu.ru

Синтезированы полифункциональные соединения, содержащие гетероциклические фрагменты и 2,6-ди-*трет*-бутилфенол. Для подобных структур предполагается как возможность связывания ионов биогенных металлов, ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и др.), так и проявление антиоксидантной активности.

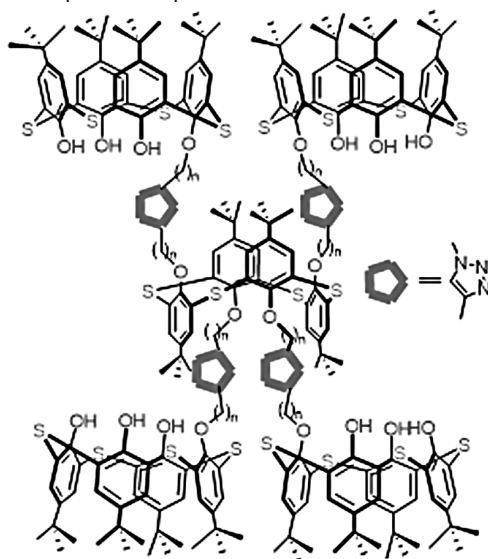


Строение соединений **1,2** подтверждено методами ЯМР, ИК и РСА. Антиоксидантная активность соединений изучена с помощью ДФПГ - теста. Показано, что наличие в молекулах 2,6-ди-*трет*-бутилфенольной группы в сочетании с фрагментом хинолина приводит к заметному возрастанию антиоксидантной активности ( $\text{EC}_{50}$ ,  $\mu\text{M}$  равно 50 и 460 для **1** и **2** соответственно), что открывает возможность для поиска в ряду подобных структур новых типов полифункциональных антиоксидантов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты 14-03-00611, 14-03-01101, 15-03-03057.

**СИНТЕЗ И СТРУКТУРА МУЛЬТИКАЛИКСДЕНДРИМЕРОВ С  
ФАРМАКОФОРНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ НА НИЖНЕМ ОБОДЕ****Муравьев А.А.,<sup>а</sup> Лаишевцев А.И.,<sup>б</sup> Соловьева С.Е.,<sup>а</sup> Антипин И.С.,<sup>а,б</sup> Коновалов А.И.,<sup>а</sup>**<sup>а</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН,  
420088, Казань, акад. Арбузова, 8, e-mail: antonm@iopc.ru<sup>б</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, химический Институт  
им. А.М.Бутлерова, 420008, Казань, Кремлевская, 18

Важными объектами супрамолекулярной химии являются мультикаликсарены, в которые может быть введено большое число рецепторных фрагментов, что может приводить к синергетическому эффекту в процессах молекулярного распознавания<sup>1</sup>. Наиболее доступной с синтетической точки зрения на наш взгляд является платформа дендримерного типа, получаемая при взаимодействии тетра- и монозамещенных строительных блоков в условиях катализируемой реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с высокой скоростью и региоселективностью.



В работе обсуждается синтез и структурные исследования (1D/2D ЯМР) мультикаликсаренов дендримерного типа, соединенных триазольными фрагментами, с различной длиной алкильной цепи.

**Литература**

1. Vicens J., Harrowfield J. Calixarenes in the Nanoworld. – Dordrecht: Springer, 2007. – 395p.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-53-61021.

## ПРИМЕНЕНИЕ ГЛАУКОНИТА И ЕГО КОМПОЗИТОВ В МЕДИЦИНЕ

**Наумова Г.Н., Селифонова Е.И., Чернова Р.К., Вениг С.Б., Сержантов В.Г.,  
Сплюхин В.П., Шаповал О.Г., Селифонов А.А.**

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет  
им. Н.Г. Чернышевского, 410012, Саратов, Астраханская, 83,  
e-mail: naumova.galinka.93@mail.ru*

Глауконит – распространенный природный минерал общей формулы  $(K, H_2O)(Fe^{3+}, Al, Fe^{2+}, Mg)_2[Si_3AlO_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$ , относящийся к трехслойным силикатам, широко применяемый в промышленности и сельском хозяйстве. В последнее время наблюдается повышенный интерес к применению глауконита в медицинских целях. В настоящей работе исследованы: химический состав, морфология, сорбционные и бактерицидные свойства глауконита Белоозерского месторождения (Саратовская область), а также его композитов. Показана нетоксичность глауконита. Приведены данные о влиянии глауконита на обменные процессы в организме человека и животных. Глауконит, попадая в пищеварительный тракт, участвует в каталитических процессах, регулирует содержание свободной жидкости в кишечнике, состав и концентрацию электролитов, минеральный обмен и кислотно-щелочное равновесие, иммобилизует ферменты желудочно-кишечного тракта, повышая их активность, способствует образованию кремниевой кислоты, которая обеспечивает высокое буферное действие в отношении органических кислот. Глауконит охарактеризован как потенциальный иммуносорбент.

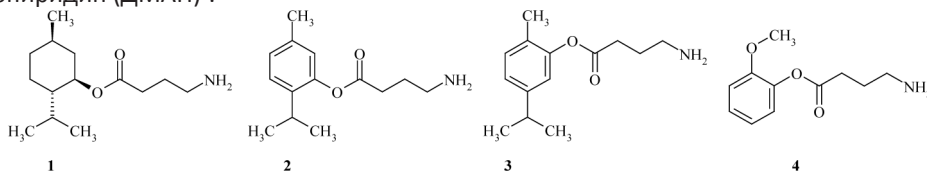
Рассмотрена новая возможность – создание композитов глауконита, обладающих антибактериальными свойствами, что может быть использовано при его применении как энтеросорбента, и для лечения кожных заболеваний. На примере композита глауконит-тетрациклин (ГТ-ТЦ) показан способ получения композитов тетрациклина с антибиотиками. Оценены параметры сорбционной способности глауконита по отношению к тетрациклину (pH=1.1): СЕ (моль/г) варьирует от  $1.12 \cdot 10^{-6}$  до  $1.95 \cdot 10^{-6}$ ; R(%) – от 43 до 75 %. Основной сорбционный процесс протекает за 5 мин, высказаны соображения о механизме хемосорбции. Антимикробную активность композита изучали на штаммах E.coli и S. aureus. Отмечена эффективность антибактериального действия композита ГТ-ТЦ по отношению к штамму S. aureus. Рассчитаны величины КОЕ/мл и MR (98% для 50 мг). Отмечена важная роль глауконитовой матрицы в ориентации частиц минерала вокруг бактериальной клеточной стенки вследствие образования поляядерного гидроксокомплекса алюминия. Предложен алгоритм иммобилизации антибиотиков на глауконитовой матрице.

## СИНТЕЗ И ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ТЕРПЕНОВ И ГАМК

**Нестеркина М.В., Кравченко И.А.**

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, 65026, Одесса,  
Дворянская, 2, e-mail: mashaneutron@gmail.com, kravchenko.pharm@gmail.com

Целью настоящего исследования явилось получение и изучение противовоспалительной активности сложных эфиров на основе терпенов (*l*-ментола, тимола, карвакрола, гваякола) и гамма-аминомасляной кислоты (ГАМК). Синтез сложных эфиров **1–4** осуществляли с помощью системы дициклогексилкарбодиимид (ДЦГК) – диметиламинопиридин (ДМАП)<sup>1</sup>.



Для трансдермального введения синтезированных эфиров **1–4** использовали их 2% мази на основе, состоящей из ПЭГ 1500 : ПЭО 400 : 1,2-пропиленгликоля в соотношении 4:2:3. Противовоспалительную активность эфиров изучали на модели аллилизотиоцианат-индуцированного воспаления. Мази наносили за 30 мин до введения флоггенного агента, а также после каждого измерения объема конечности через 1,5; 3; 6 и 24 часа. Динамику изменения воспалительного процесса оценивали на основании изменения объема пораженной конечности крыс.

**Таблица.** Динамика изменения объема пораженной конечности крыс

| Соединение        | Время после введения аллилизотиоцианата, ч               |           |           |           |           |
|-------------------|----------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                   | 0                                                        | 1,5       | 3         | 6         | 24        |
|                   | Объем пораженной конечности, % от контроля ( $M \pm m$ ) |           |           |           |           |
| <b>1</b>          | 100 ± 2,2                                                | 136 ± 4,0 | 112 ± 3,3 | 95 ± 2,2  | 97 ± 5,9  |
| <b>2</b>          | 100 ± 3,8                                                | 112 ± 3,8 | 100 ± 5,4 | 91 ± 5,8  | 94 ± 6,0  |
| <b>3</b>          | 100 ± 10,9                                               | 173 ± 8,1 | 143 ± 4,8 | 108 ± 4,6 | 100 ± 3,0 |
| <b>4</b>          | 100 ± 9,1                                                | 196 ± 5,3 | 166 ± 3,0 | 93 ± 5,3  | 94 ± 6,2  |
| <b>Воспаление</b> | 100 ± 5,9                                                | 199 ± 6,6 | 228 ± 7,8 | 194 ± 5,3 | 105 ± 3,9 |

Полученные нами данные свидетельствуют, что при местном трансдермальном введении эфиры на основе терпенов и ГАМК обладают высокой противовоспалительной активностью – уже через 6 ч лечения объем пораженной конечности экспериментальных животных выходит на уровень первоначальных значений, при этом наиболее высокой активностью обладают эфиры **1** и **2**.

### Литература

1. Taber D.F, Berry J.F, Martin T.J. *The Journal of Organic Chemistry*, 2008, **73**, 9334.

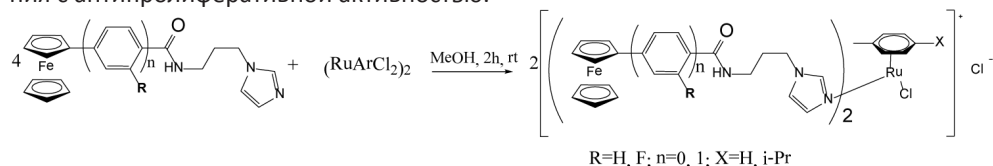
## СИНТЕЗ И АНТИПРОЛИФЕРАТИВНАЯ АКТИВНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ РУТЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ ФЕРРОЦЕН

**Окулов В.Н.,<sup>а</sup> Мелешонкова Н.Н.,<sup>а</sup> Задорожная О.И.,<sup>б</sup> Фетисов Т.И.,<sup>б</sup>  
Кирсанов К.И.,<sup>б</sup> Тюрин В.Ю.,<sup>а</sup> Назаров А.А.,<sup>а</sup> Дядченко В.П.,<sup>а</sup> Милаева Е.Р.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: okulov@org.chem.msu.ru

<sup>б</sup>Российский онкологический научный центр им. Н. Н. Блохина,  
115478, Москва, Каширское шоссе, 24

В последние годы резко возрастает интерес к металлоорганическим соединениям как перспективным лекарственным кандидатам для лечения раковых заболеваний. В настоящей работе использована концепция полиядерных соединений, успешно применяемая для синтеза новых цитотоксичных соединений платины, а также сочетания нескольких редокс-активных центров, для получения серии новых соединений рутения с антипролиферативной активностью.



Предложен синтетический подход к получению соединений, включающих в состав молекулы фрагменты ферроцена и аренового комплекса Ru(II). Производные ферроцена с концевой группой имидазола были синтезированы из хлорангидрида соответствующей ферроценсодержащей карбоновой кислоты и 1-(3-аминопропил) имидазола. Строение комплексов доказано методами ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>{<sup>1</sup>H}C спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. Редокс-поведение соединений изучено методом циклической вольтамперометрии на Pt-электроде в CH<sub>3</sub>CN.

Антипролиферативная активность комплексов, содержащих фрагменты ферроцена и рутения, а также исходных производных ферроцена, изучена на клеточных линиях SW480 и MCF7. Показано, что полиядерные соединения проявили цитотоксичность, сопоставимую с цисплатином.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов 14-03-01101-а, 16-03-00743 (синтез) и РНФ 14-13-00483 (биологические исследования).

## СЦЕНАРИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПАТОГЕННЫХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ

Пичугина А.А., Цыро Л.В., Унгер Ф.Г.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
634050, Томск, проспект Ленина, 36, e-mail: alina.com9@mail.ru*

Реакции, протекающие в организме человека, строго сбалансированы. Однако под действием негативных факторов может наблюдаться сбой в его отлаженной работе, что способствует образованию камней в различных его органах. Такое образование камней относится к «болезням» организма. Камни представляют собой патогенные органоминеральные агрегаты. Приводятся различные гипотезы, что является причиной их образования, но до сих пор не существует однозначного мнения по этому вопросу.

Особенностью всех камней независимо от состава является наличие спиновых центров, общее количество которых порядка  $10^{19}$  спин/г.

Что же происходит в организме при появлении избыточного количества спиновых центров? Возможны следующие сценарии поведения:

1. Встреча двух частиц с открытыми спин-орбиталями может привести к:
  - рекомбинации с образованием непарамагнитного агрегата, который будет выведен из организма в виде продуктов жизнедеятельности. Либо при определенных условиях, способствующих процессу гомолитической диссоциации, образуется достаточно устойчивое образование, которое накапливается в организме не в виде камней, а в виде песка.
  - отсутствию рекомбинации, что является следствием или стерических затруднений, т.е. близкий подход друг к другу будет пространственно затруднен, или с невыполнением условий образования связи. При этом возможно образование бирадикала, стабилизация которого обеспечивается запретом триплет-синглетного перехода, что приводит к увеличению времени жизни подобного типа систем.
2. Встреча двух частиц, у одной из которых спин-орбиталь замкнутая, а у второй открытая, может привести к:
  - образованию ион-радикала. Вокруг такого агрегата под действием сил обменного взаимодействия возможно формирование ассоциата. Размер ассоциата будет определяться количеством молекул с замкнутыми спин-орбиталями, для которых сумма индексов свободной валентности атомов, взаимодействующих с радикалом, равна единице, что соответствует принципу насыщения. В данном случае образуется крупный агрегат – патогенный органоминеральный агрегат, выведение из организма которого связано с определенными трудностями.



## РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ В ИЗУЧЕНИИ ЖЕЛЧНЫХ КАМНЕЙ

**Пичугина А.А.<sup>а</sup>, Цыро Л.В.<sup>а</sup>, Афанасьев Д.А.<sup>б</sup>, Киселев С.А.<sup>в</sup>, Унгер Ф.Г.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
634050, Томск, проспект Ленина, 36, e-mail: alina.com9@mail.ru

<sup>б</sup>ООО «НИОСТ», 634067, Томск, Кузовлевский тракт, 2/270,

<sup>в</sup>ОАО «ТомскНИПИнефть», 634027, Томск, Мира, 72

Как известно, желчь состоит на 86% из воды, следовательно желчные камни должны представлять собой 100% кристаллическую структуру. Однако это не так.

Методом рентгенофазового анализа была проведена оценка структурной организации желчных камней. Согласно проведенным исследованиям, изученные образцы характеризуются одинаковой степенью кристалличности (46%). Во всех образцах, помимо кристаллической части, состоящей из десмостерола (55%) и холестерина (45%), присутствует аморфная фаза, в состав которой могут входить вещества, присутствующие в пигментной части камня, такие как карбонат кальция и полимер билирубина.

Отделив пигментную часть желчных камней от холестериновой, исследовали ее методом РФА. Конечно, следует учитывать, что разделение пигментной и холестериновой частей могло быть неполным. Была проведена оценка степени кристалличности и определены фазы, входящие в ее состав. Степень кристалличности пигментной части изменяется в достаточно широких пределах от 15 до 90%. Фазовый состав представлен тремя фазами: ромбоэдрический кальцит, гексагональный ватерит, ромбический арагонит. Количество и соотношение указанных фаз различно, что связано с разными условиями образования желчных камней. Аморфное гало на рентгенограммах может характеризовать вещества в составе пигмента.

Высокая степень аморфности пигментной части связана с тем, что частицы пигмента в желчи были покрыты органическими соединениями, такими как желчные кислоты, фосфолипиды и холестерин, т.е. частицы карбоната кальция были изолированы от водной среды, поэтому образование кальцита не происходило. А также с наличием в пигменте полимера билирубина, который образует сшитые структуры.

Работа выполнена в рамках государственного задания (госрегистрация 114051370021) Минобрнауки РФ по проекту 1432.

## НОВЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ТРИКАРБОЦИАНИНЫ С ФОСФОНАТНЫМИ ГРУППАМИ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С БЫЧЬИМ СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ

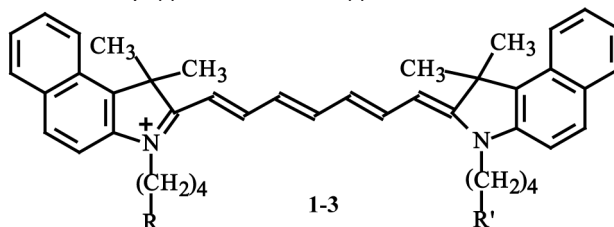
Подругина Т.А.,<sup>а</sup> Кузьмин В.А.,<sup>а,б</sup> Некипелова Т.Д.,<sup>б</sup> Дорошенко И.А.,<sup>а</sup> Кривелева  
А.С.,<sup>а</sup> Темнов В.В.,<sup>а</sup> Зефилов Н.С.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119992, Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: podrugina@mail.ru

<sup>б</sup>Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН,  
119334, Москва, Косыгина, 4

Интерес к исследованиям в области водорастворимых карбоцианиновых красителей связан с возможностью их использования в качестве флуоресцентных зондов в биологии и медицине<sup>1</sup>. Однако проблема синтеза новых водорастворимых трикарбоцианиновых красителей по-прежнему остается актуальной. Недавно нами были установлены общие закономерности комплексообразования в комплексах кардиограина (ICG) **1** с человеческим сывороточным альбумином (ЧСА)<sup>2</sup>.

В рамках данного исследования синтезированы новые трикарбоцианиновые красители с фосфонатными группами (**2,3**). Были определены константы связывания соединений (**1-3**) с бычьим сывороточным альбумином (БСА). Показано, что константы связывания всех трикарбоцианинов (**1-3**) ( $K_b \sim 10^{-5} \text{ M}^{-1}$ ) близки, что указывает на то, что образование комплексов определяется взаимодействием полиметинового цепи с БСА.



- 1 R = SO<sub>2</sub>O<sup>-</sup>; R' = SO<sub>2</sub>ONa
- 2 R = R' = PO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>
- 3 R = R' = PO(OH)<sub>2</sub>

### Литература

1. Gorka A., Nani R., Schnermann M. *Org. Biomol. Chem.*, 2015, **13**, 7584.
2. Кузьмин В.А., Дурандин Н.А., Лисицина Е.С., Литвинкова Л.В., Некипелова Т.Д., Подругина Т.А., Матвеева Е.Д., Проскурнина М.В., Зефилов Н.С. *Химия высоких энергий*, 2015, **49**, 240.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ по программе «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами», проект 14-13-00698.

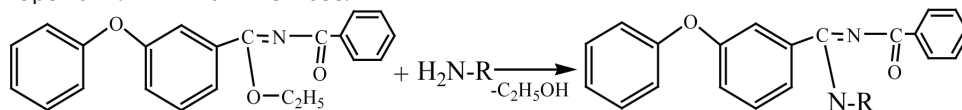
## СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ДИФЕНИЛОКСИДА, СОДЕРЖАЩИХ ИМИНОГРУППУ С ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Попов Ю.В., Корчагина Т.К., Лобасенко В.С., Ефремова О.С., Кассова Т.Ю.

Волгоградский государственный технический университет,  
400005, Волгоград, проспект им. В.И. Ленина, 28, e-mail: tatiana.kassova@mail.ru

Многие производные дифенилоксида являются перспективными биологически активными веществами и проявляют ряд фармакологических свойств. Согласно литературным данным N-замещенные имидаты склонны к реакциям замещения по эфирной группе, что открывает широкую перспективу по синтезу новых соединений с потенциальной биологической активностью. Особый интерес среди них представляют амидины<sup>1,2</sup>.

Для направленного получения амидинов, содержащих в своей структуре дифенилоксидный фрагмент, в качестве исходных веществ были использованы N-бензоилзамещенный этилимидат 3-феноксипензойной кислоты, анилин, п-броманилин и 2-аминотиазол.



Где R = ; ;

Взаимодействие осуществляли при температуре 75-80 °С в среде 1,4-диоксана в течение 3 часов, при соотношении реагентов имидат:амин равным 1:1,3. Полученный продукт перекристаллизовывали из смеси этанол+вода (1:1). При этом выходы составили 65-77%.

Строение и состав полученных соединений устанавливали элементным анализом, ИК- и ЯМР <sup>1</sup>H – спектроскопией.

### Литература

1. Попов Ю.В., Корчагина Т.К., Гаврин Д.Ю., Смирнова М.В. Известия Волгоградского государственного технического университета. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 6: межвуз. сб. науч. ст. № 2. - ВолгГТУ.: Волгоград, 2009. – 120с.
2. Попов Ю.В., Корчагина Т.К., Смирнова М.В., Гаврин Д.Ю., Камалетдинова В.С. Патент 2408575 РФ, 2011.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части госзадания 2014/16 проект 28-79.

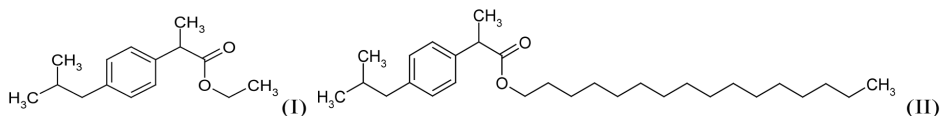
## ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ СОВМЕСТНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ИБУПРОФЕНА С НИЗКОЧАСТОТНЫМ УЛЬТРАЗВУКОМ НА МОДЕЛИ КАРРАГЕНИНОВОГО ВОСПАЛЕНИЯ

**Приступа Б.В., Кравченко И.А., Лепих Я.И., Гайзель М.В.**

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,  
65026, Одесса, Дворянская, 2, e-mail: bodernet@meta.ua*

Низкочастотный ультразвук оказывает важное физиологическое действие на кожу. Он повышает ее проницаемость, усиливает экскреторную активность, увеличивается количество функционирующих сальных и потовых желез, увеличивает экскрецию липидов и хлоридов<sup>1</sup>. Для усиления проницаемости кожи целесообразно использовать низкочастотный ультразвук с частотой 10-30 кГц. Низкочастотный ультразвук глубоко проникает в ткани, обладает выраженным бактерицидным, противоотечным, разрыхляющим и деполимеризующим действием<sup>2</sup>. Среди препаратов, используемых для лечения воспалительных процессов, одно из передовых мест занимают нестероидные противовоспалительные средства, к которым относится ибупрофен.

Для улучшения проникновения активного вещества в кожу и далее в поврежденные ткани, а также для увеличения продолжительности их действия, мы синтезировали сложные эфиры ибупрофена с алифатическими спиртами – этиловый (I) и гексадециловый (II).



Целью работы было изучение противовоспалительной активности эфиров ибупрофена при сочетанном использовании с низкочастотным ультразвуком. Противовоспалительное действие изучалось на модели каррагенинового воспаления с последующим определением изменений ширины и объема пораженной конечности.

Полученные результаты показывают, что воздействие эфиров ибупрофена с низкочастотным ультразвуком вызывает более выраженное противовоспалительное действие, чем действие этих же эфиров без применения низкочастотного ультразвука.

### **Литература**

1. Улащик В.С., Чиркин А.А. Ультразвуковая терапия. - Минск, 1983. – 256с.
2. Морозова И.Л., Войченко Н.В., Рыжковская Е.Л., Улащик В.С. *Физиотерапия, бальнеология и реабилитация*, 2014, **6**, 13.

## СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЕ 7 $\alpha$ -АЛКИЛИРОВАНИЕ И 7,7-БИС(АЛКИЛИРОВАНИЕ) 20-ГИДРОКСИЭКДИЗОНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

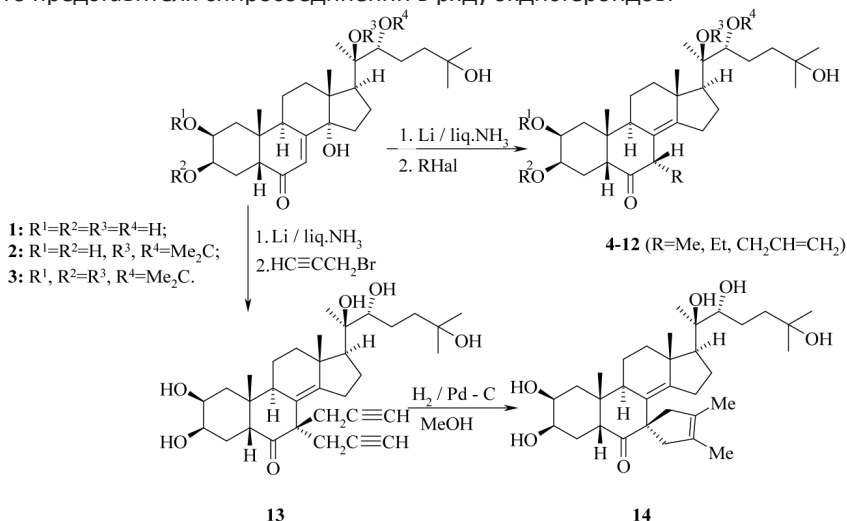
**Садретдинова З.Р., Галяутдинов И.В., Одинокоев В.Н.**

Институт нефтехимии и катализа РАН,  
450075, Уфа, проспект Октября, 141, e-mail: zarema.hairullina18@yandex.ru

Важным классом фармакологически активных соединений являются 7 $\alpha$ -алкилстероиды. Стереоселективное введение алкильной группы в 7-положение относится к ключевым превращениям стероидов, обычно выполняемым сопряженным присоединением литийалкилкупратов к 4,6-диеновым 3-кетостероидам, приводящим, однако, к смеси фармакологически значимых 7 $\alpha$ - и менее эффективных 7 $\beta$ -алкилстероидов.

О синтезе 7-алкилэкдистероидов до наших исследований в литературе не сообщалось. Нами найдено, что при взаимодействии экдистероидов (20-гидроксиэкдизона **1** и его ацетонидов **2** и **3**) с алкилгалогенидами (MeI, EtI, AlIBr) в литий-аммиачном растворе происходит стереоспецифическое 7 $\alpha$ -алкилирование с образованием соответствующих 7 $\alpha$ -алкил-14-дезоксид- $\Delta^{8(14)}$ -экдистероидов (**4-12**) (выход 84-93%).

При взаимодействии 20-гидроксиэкдизона **1** с 2-кратным мольным избытком пропаргилбромида в тех же условиях образуется 7,7-бис(2-пропинил)-14-дезоксид- $\Delta^{8(14)}$ -20-гидроксиэкдизон **13** (выход 75%). При его каталитическом гидрировании (10% Pd-C) происходит внутримолекулярная спироциклизация с образованием соединения **14**, первого представителя спиросоединений в ряду экдистероидов.



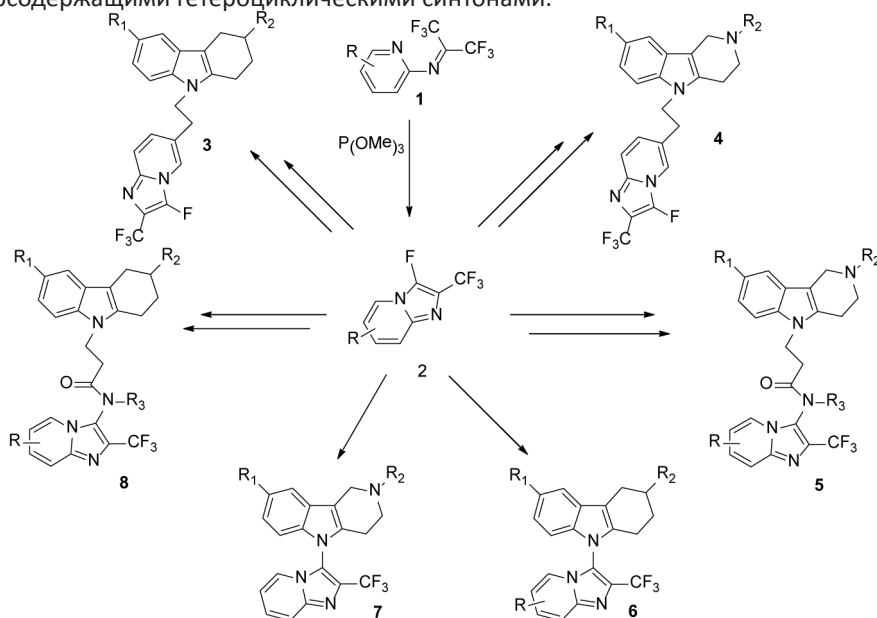
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-00977 мол\_а.

## ДЕКОРИРОВАНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ИНДОЛОВ ТРИФТОРМЕТИЛСОДЕРЖАЩИМИ ИМИДАЗОПИРИДИНАМИ

**Соколов В.Б., Аксиненко А.Ю., Горева Т.В., Епишина Т.А.,  
Григорьев В.В., Бачурин С.О.**

Институт физиологически активных веществ РАН, 142432, Черноголовка, Северный  
проезд, 1, e-mail: [alaks@ipac.ac.ru](mailto:alaks@ipac.ac.ru)

Рассмотрены подходы к модификации замещенных индолов – тетрагидро-γ-карболинов и тетрагидрокарбазолов трифторметил-содержащими имидазопиридинами, заключающееся в каталитическом алкилировании и аннелировании индолов фторсодержащими гетероциклическими синтонами.



Изучено влияние N-замещенных индолов **3-8** на нейрональные NMDA-рецепторы. Установлено, что модифицированные γ-карболины **4,5,7** показали выраженную аффинность в отношении двух исследованных сайтов NMDA-рецептора.

### Литература

1. Соколов В.Б., Аксиненко А.Ю., Епишина Т.А., Горева Т.В., Габрельян А.В., Драный О.А., Григорьев В.В., Бачурин С.О. *Журнал общей химии*, 2015, **85**, 985.
2. Соколов В.Б., Аксиненко А.Ю., Епишина Т.А., Горева Т.В., Григорьев В.В., Замойский В.Л., Габрельян А.В., Бачурин С.О. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2013, **2**, 566.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-03-00491.

## ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ ПОЛИСАХАРИДОВ КАК НОСИТЕЛИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

**Соломевич С.О., Юркштович Т.Л., Голуб Н.В., Юркштович Н.К.,  
Бычковский П.М., Костерова Р.И., Алиновская В.А.**

*Учреждение Белорусского государственного университета  
«Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,  
220030, Беларусь, Минск, Ленинградская, 14, e-mail: sergejsolomevich@yandex.ru*

Высокий интерес к разработке микроразмерных систем доставки противоопухолевых веществ обусловлен возможностью оптимизации их активности, пролонгирования действия, снижения количества побочных эффектов. Фосфаты декстрана и крахмала относятся к перспективным полимерам для создания таких систем, поскольку нетоксичны, биосовместимы, биodeградируемы и обладают собственной противоопухолевой активностью.

В системе ортофосфорная кислота-мочевина синтезированы гидрогели фосфатов полисахаридов со степенью замещения по фосфорноокислым группам  $0,45 \div 1,20$  и степенью набухания в интервале  $201,0 - 11,0$  г/г.

Оптимизированы условия получения микрогелей со средним размером в интервале  $7,7 - 60,1$  мкм. Исследована сорбционная способность микрогелей с разной степенью сшивки по отношению к цисплатине, оксалиплатину и интерферону альфа-2b в зависимости от концентрации активного вещества, pH и времени сорбционного процесса. Установлено, что сорбция цитостатиков фосфатами полисахаридов осуществляется по распределительному механизму, интерферона альфа-2b - с образованием интерполимерных комплексов.

В модели *in vitro* микрогели с включенными цитостатиками и цитокином обладают пролонгированным эффектом. Установлено влияние размера микрогелей, плотности полимерной сетки на скорость высвобождения активных веществ.

Проведена оценка противоопухолевой активности пролонгированных форм цисплатины и интерферона альфа-2b *in vitro* на культуре опухолевых клеток HeLa. Установлено, что в отличие от инъекционной формы интерферона альфа-2b, пролонгированная форма цитокина в виде микрочастиц вызывает статистически достоверный цитотоксический эффект. Показано, что введение цисплатины в состав микрогелей сохраняет активность цитостатика.

## ВЛИЯНИЕ ГИДРОКСИПРОПИЛ- $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНА И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА НА РАСТВОРИМОСТЬ ЛЕФЛУНОМИДА

**Терехова И.В.,<sup>а</sup> Куранов Д.Ю.,<sup>а,б</sup> Сергеева Ю.А.,<sup>а,в</sup> Брусникина М.А.,<sup>а</sup> Волкова Т.В.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,  
153045, Иваново, Академическая, 1, e-mail: ivt@isc-ras.ru

<sup>б</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
153000, Иваново, Шереметевский проспект, 7

<sup>в</sup>Ивановский государственный университет, 153025, Иваново, Ермака, 39

Биодоступность и эффективность лекарственных средств напрямую зависят от растворимости. Улучшение этого биофармацевтического свойства может быть достигнуто путем варьирования вспомогательных веществ, входящих в состав лекарственной формы. Именно поэтому целесообразен поиск подходящих солюбилизаторов - соединений, способных значительно повышать растворимость малорастворимых лекарств за счет образования комплексов. Циклодекстрины и водорастворимые биополимеры являются наиболее используемыми в фармацевтике солюбилизаторами.

В работе представлены данные по изучению влияния гидроксипропил- $\beta$ -циклодекстрина (ГП- $\beta$ -ЦД) и поливинилпирролидона разной степени полимеризации (ПВП\_K16-18 и ПВП\_K29-32) на растворимость лефлуномида (LEF) – лекарственного препарата, специально разработанного для лечения ревматоидного артрита. С привлечением методов лиофилизации и механоактивации были получены комплексы LEF/ПВП, LEF/ГП- $\beta$ -ЦД и LEF/ПВП/ГП- $\beta$ -ЦД в твердом состоянии. Кинетика растворения таблетированных форм комплексов в буферных растворах (рН 1.2 и 7.4) была исследована при 37 °С. Выявлено, что растворимость и скорость растворения лефлуномида, находящегося в составе комплексов с ПВП и ГП- $\beta$ -ЦД, заметно возрастают, причем солюбилизирующее действие ГП- $\beta$ -ЦД является более существенным по сравнению с ПВП. Синергетический эффект ГП- $\beta$ -ЦД и полимера проявляется только в случае с ПВП\_K29-32. Приводится анализ влияния способа приготовления комплексов и кислотности среды на кинетику растворения полученных лекарственных композиций.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-43-03017-р-центр-а.



## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРАСТВОРИМОГО К ОМПЛЕКСА ВКЛЮЧЕНИЯ 2,6-ДИИЗОПРОПИЛФЕНОЛА С ГИДРОКСИПРОПИЛ-β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

**Третьяк Д.А.,<sup>а</sup> Тюкова В.С.,<sup>а,б</sup> Панов А.В.,<sup>а,б</sup> Кедик С.А.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>Московский технологический университет,  
119571, Москва, проспект Вернадского, 86, e-mail: danlenlar@yandex.ru

<sup>б</sup>ЗАО «Институт фармацевтических технологий»,  
121353, Москва, Сколковское шоссе, 21/32

Основное требование, применяемое ко всем лекарственным препаратам, а в особенности анестезирующим средствам - это их безопасность, при этом анестетики, не всегда комфортны для пациентов: им присущи такие побочные действия как: тошнота, усталость, головокружение после анестезии. 2,6-диизопропилфенол (пропофол) не обладает перечисленными эффектами<sup>1</sup>.

Ввиду липофильной природы пропофола на рынке существуют эмульсионные лекарственные формы для внутривенного введения<sup>2</sup>. Однако лекарственная форма в виде эмульсии имеет ряд недостатков, поэтому разработка устойчивой водорастворимой лекарственной формы, которая может безболезненно вводится в кровоток пациента, является актуальной задачей.

Для реализации поставленной цели был использован гидроксипропил-β-циклодекстрин (ГП-β-ЦД) - безопасный и эффективный солюбилизатор. В данной работе получен комплекс включения методом сорастворения<sup>3</sup> и проведён анализ комплекса включения методом дифференциальной сканирующей калориметрии для подтверждения его образования. Ведутся дальнейшие разработки по получению водорастворимой лекарственной формы пропофола.

Для обеспечения независимости фармацевтического рынка России необходимо исследование и создание доступных отечественных анестезирующих препаратов.

### **Литература**

1. Сорокина Е.Ю. *Медицина неотложных состояний*, 2014, **3** (58), 69.
2. grls.rosminzdrav [Internet resource] <http://grls.rosminzdrav.ru/GRLS.aspx?RegNumber=&MnnR=%D0%BF%D1%80%D0%BE%D0%BF%D0%BE%D1%84%D0%BE%D0%BB&If=&TradeNmR=&OwnerName=&MnfOrg=&MnfOrgCountry=&isfs=0&isND=0&order=RegDate&orderType=desc&RegType=&pageNum=2> / (date of application 18.03.16).
3. Кедик С.А., Тюкова В.С., Жаворонок Е.С., Панов А.В., Бондарь В.В. *Биофармацевтический журнал*, 2015, Т. 7, **4**, 19.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФОТОГЕНЕРИРОВАННОГО ЙОДА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ В ИНЪЕКЦИОННОМ РАСТВОРЕ

**Турусова Е.В., Григорьева Л.А., Лыщиков А.Н., Насакин О.Е.**

*Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова,  
428015, Чебоксары, Московский проспект, 15, e-mail: elvastur@yandex.ru*

При отравлении мышьяком, тяжелыми металлами, цианидами, солями йода, брома, а так же аллергических заболеваниях, артритах, невралгии рекомендуют применять тиосульфат натрия. Согласно нормативным документам тиосульфат натрия определяют йодометрическим методом, основным недостатком которого является летучесть титранта. Применение фотогенерированного йода в качестве титранта позволяет устранить данный недостаток, а амперометрическое фиксирование точки эквивалентности – исключить визуальную ошибку при проведении определения.

В настоящей работе предлагается способ определения тиосульфата натрия в лекарственных средствах, основанный на его титровании раствором фотогенерированного йода. В результате химического взаимодействия тиосульфата натрия с титрантом происходит уменьшение его количества, что приводит к уменьшению силы тока в амперометрической цепи. Прекращение изменения тока свидетельствует о завершении химической реакции. Измерение времени генерации йода до достижения первоначального количества при облучении раствора светом позволяет сделать вывод о содержании действующего вещества в анализе.

Экспериментально установлено, что матрица лекарственной формы не влияет на результаты определения действующего вещества, а замена водного растворителя на органический (этанол, четыреххлористый углерод) занижает содержание тиосульфата натрия в анализе. Нижний предел определения тиосульфата натрия составляет 0,20 мкг по силе тока и 0,32 мкг по времени генерации йода в поглотительной ячейке при относительной ошибке 0,4 %. Таким образом, фотохимический способ определения тиосульфата натрия в лекарственных средствах позволяет повысить чувствительность определения, не требует дорогостоящего оборудования, а следовательно может быть использован для определения действующего вещества в условиях обычной контрольно-аналитической лаборатории.

## ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ

Тюрин В.Ю., Милаева Е.Р.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: tyurin@med.chem.msu.ru

Предложен новый электрохимический подход к оценке антиоксидантной активности соединений по скорости реакции переноса атома водорода на стабильный радикал 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразил (ДФПГ), мониторинг которой осуществляется с использованием методов циклической вольтамперометрии и вращающегося дискового электрода<sup>1-6</sup>. Метод обладает преимуществами перед спектрофотометрическим ДФПГ-тестом, так как позволяет оценивать активность окрашенных соединений с полосой поглощения, близкой к 517 нм, и проводить измерения в широком интервале концентраций. С помощью данного подхода охарактеризованы антиоксидантные свойства ряда объектов: порфиринов и металлопорфиринов с алкильными заместителями; замещенных ферроценов; фосфонатов и их комплексов с оловоорганическими соединениями, комплексов биометаллов с лигандом на основе дипиколиламина, содержащим фрагменты ферроцена и 2,6-ди-*трет*-бутилфенола. Установлена связь между редокс-свойствами соединений и их активностью. Данные электрохимического исследования согласуются с результатами, полученными спектрофотометрическими и биологическими методами, что подтверждает надежность предложенного способа оценки антиоксидантной активности.

### Литература

1. Tyurin V.Yu., Moiseeva A.A., Shpakovsky D.B., Milaeva E.R. *J. Electroanal. Chemistry*, 2015, **756**, 212.
2. Тюрин В.Ю., Яохуань У, Прищенко А.А., Шпаковский Д.Б., Грачева Ю.А., Антоненко Т.А., Тафеенко В.А., Альбов Д.В., Асланов Л.А., Милаева Е.Р. *Известия АН. Серия химическая*. 2015, **64**, 1419.
3. Rocheva T., Tyurin V., Belykh D., Moiseeva A., Zhang J., Buravlev E., Chukicheva I., Kutchin A., Milaeva E., *American J. Anal. Chem.*, 2014, **5**, 1028.
4. Тюрин В.Ю., Чжан Ц., Моисеева А.А., Милаева Е.Р., Белых Д.В., Буравлев Е.В., Рочева Т.К., Чукичева И.Ю., Кучин А.В. *Докл. АН*, 2013, **450**, 543.
5. Тюрин В.Ю., Яохуань У., Долганов А.В., Милаева Е.Р. *Докл. АН*, 2011, **436**, 641.
6. Тюрин В.Ю., Мелешонкова Н.Н., Долганов А.В., Глухова А.П., Милаева Е.Р. *Известия АН. Серия химическая*, 2011, **60**, 633.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 15-03-03057-а.

## ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ ПРОПАРГИЛАМИНОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЯ $\alpha,\omega$ -ДИАЦЕТИЛЕНОВ С 1,5,3-ДИОКСАЗЕПАНАМИ

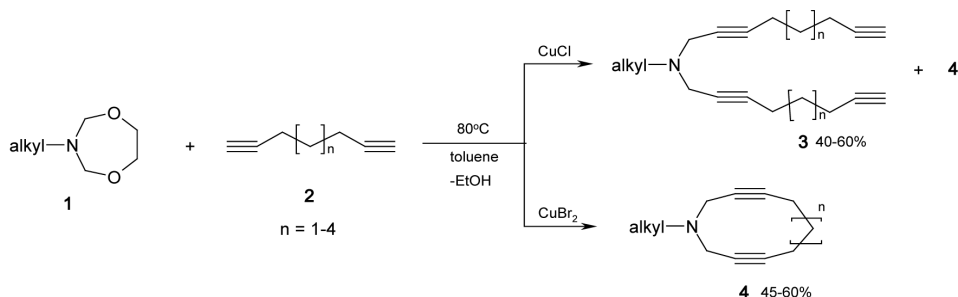
Хабибуллина Г.Р., Зайнуллина Ф.Т., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа РАН,  
450075, Уфа, проспект Октября, 141, e-mail: khabibguzel@gmail.com

Пропаргиламины являются важными строительными блоками в органическом синтезе,<sup>1</sup> в том числе в направленном синтезе биологически активных соединений.<sup>2</sup> Кроме того, пропаргиламины являются ключевыми фрагментами лекарственных препаратов.<sup>3</sup>

Удобным методом синтеза ациклических *N,N*-бис-пропаргиламинов является трех-компонентная конденсация альдегидов, 1-алкинов и первичных аминов<sup>4</sup> или термическая реакция пропаргиловых спиртов с *N,N*-бис(этоксиметил)аминами.<sup>5</sup> Циклические *N*-пропаргиламины получают реакцией первичных алкил- или ариламинов с 1,4-дигалогеналкинами в условиях высокого разбавления.<sup>6</sup>

Нами обнаружено, что реакция аминометилирования терминальных  $\alpha,\omega$ -диацетиленов **2** с *N*-замещенными 1,5,3-диоксазепанами с участием Cu-содержащих катализаторов проходит с селективным образованием *N,N*-ди(алкадиинил)-*N*-алкиламинов **3** или 1-алкил-1-азациклодиенов **4**.



### Литература

1. Bonfield E.R., Li Ch.-J. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2007, **5**, 435.
2. Balasubramanian M., Keay J.G. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry. II*, Katritzky A.R., Rees C.W., Scriven E.F.V. (Ed.) Pergamon Press, Oxford-N.-Y., 1996, **5**, 245.
3. Bolea I., Gella A., Unzeta M. *J Neural Transm.*, 2012, DOI 10.1007/s00702-012-0948-y.
4. Uhlig N., Li C.-J. *Org. Lett.*, 2012, **14**, 3000.
5. Азербает И.Н. *Известия АН Каз. ССР.*, 1975, **25**, 58.
6. Ritter J., Gleiter R. *Liebigs Ann.*, 1997, **10**, 2113.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-00240-а и 14-03-97023-р\_Поволжье\_а.

## ДЕЙСТВИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА АКТИВНОСТЬ МАТРИКСНОЙ МЕТАЛЛОПРОТЕИНАЗЫ-2 *IN VITRO*

Хайбрахманова Э.А., Гаскарова А.Р., Лукина Е.С., Понеделькина И.Ю.

Институт нефтехимии и катализа РАН,  
450075, Уфа, проспект Октября, 141, e-mail: elka.khai@yandex.ru

Матриксные металлопротеиназы (ММП) – семейство внеклеточных цинк-зависимых эндопептидаз, ответственных за деградацию и ремоделирование компонентов внеклеточного матрикса. При некоторых воспалительных и дегенеративных заболеваниях (артроз, артрит, дерматиты и др.) их активность повышается, поэтому поиск эффективных ингибиторов ММП является актуальной задачей при создании лекарственных препаратов.

Ранее нами был синтезирован ряд конъюгатов гиалуроновой кислоты (ГК) с физиологически активными аминами:<sup>1</sup> *p*- и *o*-аминофенолами, антраниловой, 4- и 5-аминосалициловыми кислотами, гидразидами никотиновой, *N*-бензилникотиновой и изоникотиновой кислот, *p*-бензолсульфамидом,  $\beta$ -диэтиламиноэтиловым эфиром *p*-аминобензойной кислоты, 4-амино-2,3-диметил-1-фенил-3-пиразолин-5-оном, а также гидроксамат<sup>2</sup> ГК. Выявлена повышенная устойчивость амидов ГК к действию фермента гиалуронидазы *in vitro*,<sup>1</sup> что важно для разработки пролонгированных лекарственных средств. Амиды и гидроксамат ГК исследованы в качестве ингибиторов коллагеназы ММП-2 *in vitro*: в концентрации от 0.27 до 270 мкМ наибольшую эффективность проявили конъюгаты с *o*-аминофенолом, 4-аминоантипирином, 4- и 5-аминосалициловыми кислотами; конъюгаты со стрептоцидом, новокаином и гидроксамат ГК, независимо от концентрации, проявили только ~50% ингибирующее действие. Конъюгаты с антраниловой кислотой и изониазидом в дозе 0.27 мкМ ингибировали активность фермента почти на 70%, но с увеличением концентрации их ингибирующее действие значительно уменьшалось. Преимуществом применения производных ГК в качестве ингибиторов ММП являются хорошая растворимость в воде, а также использование для конъюгации аминов, физиологические и фармакологические свойства которых давно и хорошо изучены.

### Литература

1. Понеделькина И.Ю., Лукина Е.С., Хайбрахманова Э.А., Сальникова Е.В., Одинокоев В.Н. *Известия АН Сер. хим.*, 2011, **60**, 739.
2. Ponedel'kina I.Y., Gaskarova A.R., Lukina E.S., Odinokov V.N. *Chem. Nat. Compd.*, 2012, **48**, 863.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДНК С ГЛОБУЛЯРНЫМИ БЕЛКАМИ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ НА ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

**Чудинова Г.К.,<sup>а,б</sup> Бутусов Л.А.,<sup>в</sup> Наговицын И.А.,<sup>а,г</sup> Курилкин В.В.,<sup>в</sup>**

<sup>а</sup>Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, Вавилова, 38,  
e-mail: galkon@list.ru

<sup>б</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409, Москва,  
Каширское шоссе, 31

<sup>в</sup>Российский университет дружбы народов, 117198, Москва, Миклухо-Маклая, 6

<sup>г</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991, Москва, Косыгина, 4

Изучена флуоресценция тонких пленок супрамолекулярных биоорганических двухкомпонентных систем «ДНК-глобулярный белок» на подложках монокристаллического кремния с целью разработки чувствительных поверхностей биомедицинских сенсоров. Использовали ДНК из тимуса теленка, иммуноглобулин кролика (IgG), метгемоглобин человека (МГб) и сывороточный альбумин человека (ЧСА). Методика приготовления образцов приведена в работе<sup>1</sup>. Регистрацию спектров флуоресценции проводили при  $\lambda_{ex} = 260$  и  $280$  нм в диапазоне  $340\text{--}380$  нм. Для приготовления образцов использовали метод спинкоатинга. Наносимые на подложку растворы содержали малые концентрации белков  $10^{-9}$ – $10^{-15}$  М при одном и том же количестве ДНК. Формы зависимостей интенсивности флуоресценции от концентрации резко отличаются для каждого из использованных белков. При уменьшении концентрации белка в пленке обнаружено существенное увеличение интегральной интенсивности флуоресценции (по сравнению с концентрацией  $10^{-9}$  М) для пленок ДНК-ЧСА в 2,5 и 5 раз ( $10^{-13}$  и  $10^{-15}$  М ЧСА), для пленок ДНК-IgG в 4,6 и 15,9 раз ( $10^{-11}$  и  $10^{-13}$  М IgG), для пленок ДНК-МГб в 3,4 раза ( $10^{-11}$  М МГб). В качестве контрольных образцов изучали однокомпонентные пленки. Специфичность флуоресцентных характеристик исследованных систем при добавлении малых количеств белков различной структуры свидетельствует о перспективности выбранного направления, высокой чувствительности и селективности модельных систем биосенсоров.

### Литература

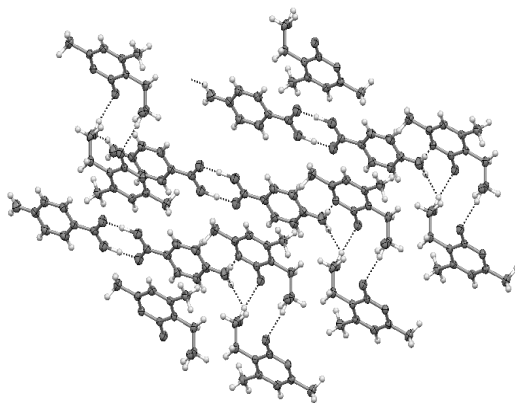
1. Butusov L.A., Nagovitsyn I.A., Kurilkin V.V., Chudinova G.K. *J. Phys. Chem. Biophys.*, 2015, 5:6, <http://dx.doi.org/10.4172/2161-0398.1000189>.

## СИНТЕЗ КОНЬЮГАТОВ КСИМЕДОНА С БИОГЕННЫМИ КИСЛОТАМИ И ИХ ГЕПАТОПРОТЕКТОРНЫЕ СВОЙСТВА

**Шашин М.С.,** Галяметдинова И.В., Семенов В.Э., Зобов В.В., Выштакалюк А.Б., Черепнев Г.В., Самигуллина А.И., Губайдуллин А.Т., Латыпов Ш.К., Резник В.С.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, КазНЦ РАН,  
420088, Казань, акад. Арбузова, 8, e-mail: michail.sha@iopc.ru*

Взаимодействием 1,2-дигидро-4,6-диметил-1-( $\beta$ -оксиэтил)-2-оксопиримидина (**1**), действующее начало лекарственного препарата Ксимедон с янтарной (**2**), никотиновой (**3**), аскорбиновой (**4**), *пара*-аминобензойной (**5**), пировиноградной (**6**) кислотами и L-метионином (**7**) в среде воды или спиртов при температуре 20-45 °С в течение от 4 часов до 7 суток получены кристаллические солеподобные конъюгаты, характеризующиеся постоянным составом. Строение конъюгатов изучено с помощью ЯМР-спектроскопии в растворах и рентгенодифракционными методами в твердом состоянии. В растворах конъюгатов пиримидиновый цикл находится в виде протонированного по кольцевому атому N пиримидиний-иона, тогда как в кристаллах конъюгат представляет собой сокристалл, в котором производное пиримидина **1** связано с кислотой водородными связями, как это показано на рисунке для конъюгата **1** с кислотой **5**.

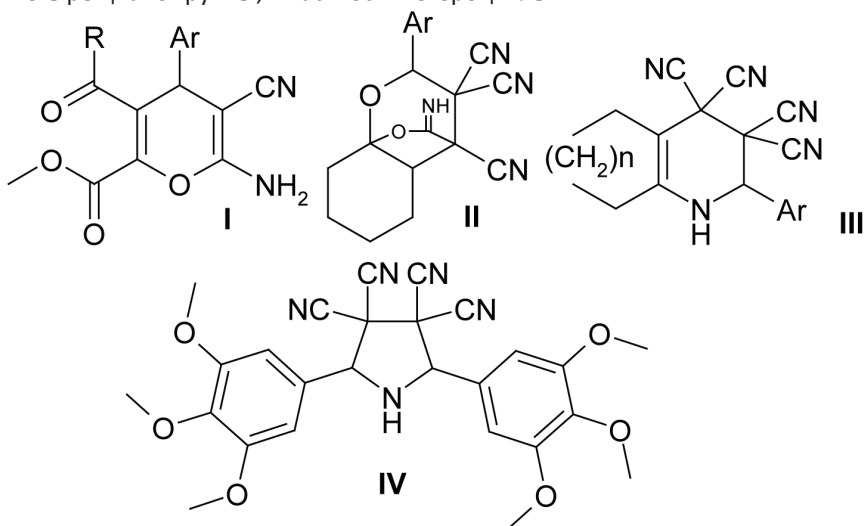


Обсуждается биологическая активность конъюгатов производного пиримидина **1** с кислотами **2-7**, в частности, их токсичность и гепатопротекторные свойства. Установлено, что конъюгаты производного пиримидина **1** с кислотами **2, 4 и 5** относятся к практически нетоксичным веществам, и обладают в условиях отравления животных  $\text{CCl}_4$  более высокими гепатопротекторными свойствами, чем индивидуальное соединение **1** (Ксимедон) и антиоксидантный препарат сравнения Тиотриазолин.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ 14-50-00014.

**АНТИПРОЛИФЕРАТИВНАЯ АКТИВНОСТЬ  
ЦИАНСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ****Шевердов В.П., Насакин О.Е., Марьясов М.А., Давыдова В.В.***Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова,  
428015, Чебоксары, Московский проспект, 15, e-mail: SheverdovVP@yandex.ru*

В связи с «повзрослением» человечества наблюдается лавинообразный рост раковых заболеваний. В связи с этим крайне актуальным становится поиск органических соединений с нестандартным алкилирующим действием. Нами в течение ряда лет проводятся совместные исследования полицианосодержащих органических соединений с Национальным институтом рака США (Мерилэнд). К настоящему времени получены интересные результаты с соединениями, содержащими в своем составе одну, три- и четыре циано группы, в частности гетероциклы I-IV.



Антипролиферативная активность соединений I-IV исследована на 60 клеточных линиях, полученных из опухолей человека. Обнаружено, что 2-Ar-1,2,5,6,7,8-тетрагидрохинолин-3,3,4,4-тетракарбонитрилы III является наиболее перспективным для дальнейших исследований. Они наиболее активны по отношению к лейкемии, и ингибирует рост всех известных клеточных линий. При концентрации  $10^{-5}$ М они намного более активны по сравнению с известными противоопухолевыми препаратами, такими как бусульфан и цисплатин. Среднее значение ингибирования клеточных линий лейкемии для соединений III составляет 59.31 %, а максимальное 98.88 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 15-13-10029.



## НОВЫЕ АНТИОКСИДАНТЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИМИДОВ

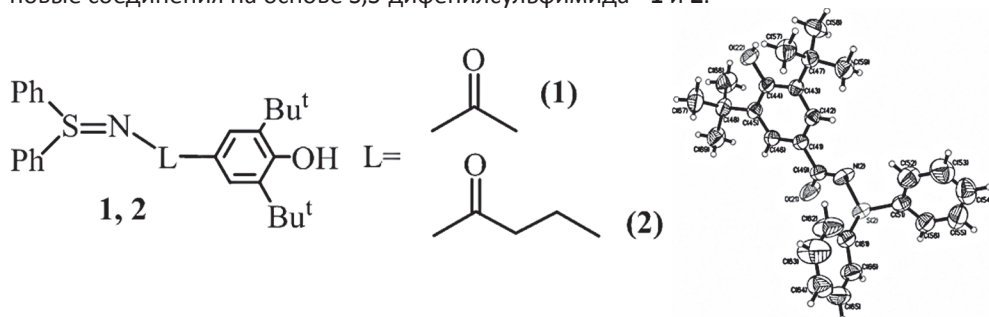
**Шпаковский Д.Б.,<sup>а</sup> Маклакова И.А.,<sup>а</sup> Руфанов К.А.,<sup>а</sup> Шевцова Е.Ф.,<sup>б</sup> Милаева Е.Р.,<sup>а,б</sup>  
Косолапов В.А.,<sup>в</sup> Спасов А.А.<sup>в</sup>**

<sup>а</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: dmshpak@mail.ru

<sup>б</sup>Институт физиологически активных веществ РАН,  
142432, Черноголовка, Северный проезд, 1

<sup>в</sup>Волгоградский государственный медицинский университет,  
400131, Волгоград, пл. Павших борцов, 1

Интерес к сульфимидам связан с широким спектром их биологической активности, однако относительно высокая токсичность ограничивает их применение в медицине. Целью представляемой работы был синтез новых производных сульфимидов с протекторным фрагментом 2,6-ди-*tert*-бутилфенола, обеспечивающим антиоксидантную активность и снижение общей токсичности. Синтезированы и охарактеризованы новые соединения на основе *S,S*-дифенилсульфимида - **1** и **2**.



Биологическая активность оценена по влиянию соединений на активность дипептидилпептидазы-4, гликогенфосфорилазы и  $\alpha$ -глюкозидазы *in vitro*, а также в процессах пероксидного окисления липидов гомогенатов печени и мозга крыс и в модельной реакции с ABTS. Показано, что соединения **1** и **2** являются малоэффективными ингибиторами ферментов, но проявляют высокую антиоксидантную активность, сопоставимую с тролоксом и дибунолом ( $\text{IC}_{50} = 2 - 4 \mu\text{M}$ ). Соединение **2** проявляет также умеренную антигликирующую активность, сравнимую с аминогуанидином.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты 14-03-00611, 15-03-03057.

## ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ИОННЫЕ И КОВАЛЕНТНЫЕ БИОКОНЬЮГАТЫ НА ОСНОВЕ АНТИОКСИДАНТА ТРОЛОКСА

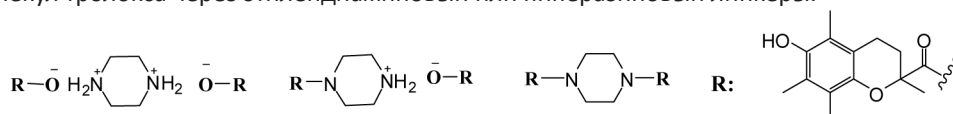
**Юшкова Ю.В., Черняк Е.И., Морозов С.В., Григорьев И.А.**

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,  
630090, Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева, 9, e-mail: yushkova@nioch.nsc.ru

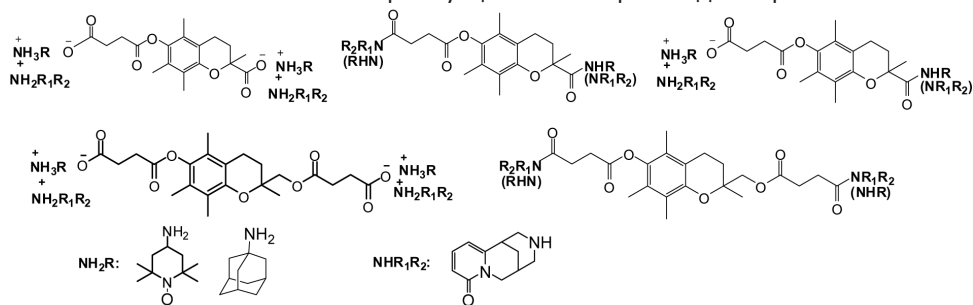
Дизайн полифункциональных гибридных соединений является одним из развивающихся современных подходов медицинской химии при разработке перспективных лекарственных и диагностических средств. Молекулярная гибридизация двух и более фармакологически активных молекул приводит не только к количественному накоплению полезных свойств, но и к появлению качественно новых эффектов.

Для создания новых полифункциональных конъюгатов с различным типом связывания фармакофорных групп, нами был выбран перспективный метод усиления фармакологических свойств молекул-лидеров – сочетание двух одинаковых или различных фармакологически активных фрагментов в одной молекуле (Twin Drug Approach).

В первом подходе димерные гибриды были получены конъюгированием двух молекул тролокса через этилендиаминовый или пиперазиновый линкеры.



Во втором подходе синтезированы димеры фармакологически активных соединений, таких как 1-аминоадамантан, цитизин и нитроксильный радикал amino-Темпо с использованием в качестве линкеров сукцинильных производных тролокса.



Полученные гибридные антиоксиданты являются перспективными прототипами для создания лекарственных средств с различной растворимостью, биодоступностью и селективностью.

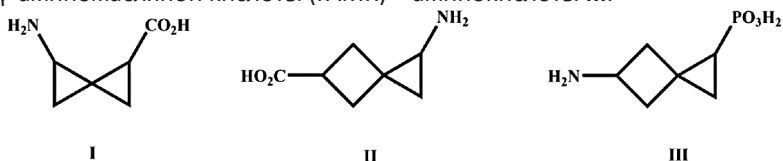
## СИНТЕЗ 5-АМИНОСПИРО[2.3]ГЕКСАНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ – НОВОГО КОНФОРМАЦИОННО-ЖЕСТКОГО БИОИЗОСТЕРНОГО АНАЛОГА ГАМК

Яшин Н.В.,<sup>а,б</sup> Тихомирова Н.Е.,<sup>а</sup> Аверина Е.Б.,<sup>а,б</sup> Кузнецова Т.С.,<sup>а</sup> Зефилов Н.С.<sup>а,б</sup>

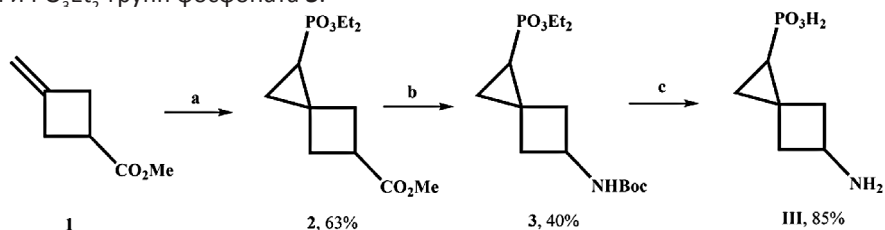
<sup>а</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: yashin-n@yandex.ru

<sup>б</sup>Институт физиологически активных веществ РАН,  
142432, Черноголовка, Северный проезд, 1

Актуальной проблемой медицинской и органической химии является разработка методов получения полициклических аминокислот и их ближайших биоизостер<sup>1</sup>. Ранее нами был разработан подход к получению аминокислот **I** и **II**, которые по результатам тестирования биологических свойств показали высокую анксиолитическую и транквилизирующую активность<sup>2</sup>. Цель настоящей работы заключалась в разработке методов синтеза нового конформационно-жесткого биоизостерного фосфонового аналога  $\gamma$ -аминомасляной кислоты (ГАМК) – аминокислоты **III**.



Синтез аминокислоты **III** включал каталитическое присоединение диэтил(дiazо)метилфосфоната к непредельному эфиру **1**, превращение  $\text{CO}_2\text{Et}$ -группы аддукта **2** в амидную с использованием модифицированной реакции Курциуса и гидролиз амидной и  $\text{PO}_3\text{Et}_2$ -групп фосфоната **3**.



а -  $\text{N}_2\text{CHPO}_3\text{Et}_2$ ,  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $42^\circ\text{C}$ ; б - 1)  $1\text{N HCl}$ ; 2)  $\text{ClCO}_2\text{Et}$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ ; 3)  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; 4)  $t\text{-BuOH}$ ,  $82^\circ\text{C}$ ; в - 1)  $5\text{N HCl}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ; 2)  $\text{Me}_3\text{SiBr}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 3) пропиленоксид, этанол.

### Литература

1. Yashin N.V., Chmovzh T.N., Averina E.B., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S. *Rev. J. Chem.*, 2014, **4** (4), 253.
2. Яшин Н.В., Аверина Е.Б., Чемагин А.В., Запольский М.Э., Гришин Ю.К., Кузнецова Т.С., Зефилов Н.С. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2015, **9**, 2178.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН (Программа 9 «Мед. химия»).



# **АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ**

**А**

- Абакумов М.А. .... 517  
 Абатуров А.Л. .... 133  
 Абдрахманов А.М. .... 238  
 Абдрахманов И.Б. .... 474  
 Абзианидзе В.В. .... 443  
 Абилова Г.Р. .... 87, 123  
 Абрамов А.В. .... 225  
 Абузерли Ф.З. .... 90  
 А.В. Гумбин ..... 83  
 А.В., Дроздов ..... 343  
 А.В., Дунин ..... 519  
 Аверина Е.Б. .... 414, 631  
 Авраменко В.А. .... 59, 136  
 А.В., Смирнов ..... 220  
 А.В., Шилова ..... 343  
 Агабеков В.Е. .... 77  
 Адеева Л.Н. .... 135  
 Адиев Б.П. .... 91  
 Азарян А.А. .... 350, 384  
 А.И., Царькова ..... 590  
 Акенеев Ю.А. .... 261  
 Акишина А.К. .... 596  
 Акопян А.В. .... 92  
 Аксенова В.В. .... 501  
 Аксенова Н.А. .... 444  
 Аксиненко А.Ю. .... 398, 503, 516, 583, 618  
 Аксютин О.Е. .... 20  
 Акчурина О.В. .... 480  
 Алдошин С.М. .... 21, 43  
 Александрийский В.В. .... 591  
 Александрова В.А. .... 584  
 Алексанян Д.В. .... 572  
 Алексахина Е.Л. .... 515  
 Алексеева А.А. .... 437, 566  
 Алексеева Д.Л. .... 446  
 Алексеева О.М. .... 447  
 Алексеенко А.Н. .... 232  
 Алексенко С.С. .... 226  
 Алиева М.И. .... 93  
 Аликина Е.Н. .... 233, 234  
 Алимбекова С.Р. .... 58  
 Алимназаров Б.Х. .... 332  
 Алиновская В.А. .... 619  
 Алифханова Л.М. .... 311  
 Алов Н.В. .... 375, 376  
 Алтунина Л.К. .... 46, 142  
 Алфимов М.В. .... 22
- Альбов Д.В. .... 481, 607  
 Альтшулер Г.Н. .... 47  
 Альтшулер О.Г. .... 47  
 А.М., Гаськов ..... 220  
 Амелин В.Г. .... 235, 236  
 Амиров Р.Р. .... 461  
 Ананьева М.В. .... 201  
 Анашкин Ю.В. .... 94, 114  
 Андоралов А.М. .... 235, 236  
 Андреев А.В. .... 448  
 Андреева Н.А. .... 363  
 Андреев Д.Е. .... 52  
 Андрейков Е.И. .... 48, 63  
 Андрияшина Н.М. .... 480  
 Андрюхина Е.Ю. .... 344  
 Аникеев Е.А. .... 284  
 Анисимов А. В. .... 164  
 Анисимов А.В. .... 92  
 Анисимова В.А. .... 482, 561  
 Анисимович П.В. .... 313, 541  
 Антипенко В.Р. .... 84  
 Антипенко В.Р. .... 95  
 Антипин А.В. .... 480  
 Антипин И.С. .... 472, 608  
 Антоненко Т.А. .... 481, 527, 585, 607  
 Антонюк С.Н. .... 156, 166, 167  
 Апарина Е.В. .... 379  
 Арефьева О.Д. .... 112  
 Арутюнов В.С. .... 43  
 Асланов Л.А. .... 481, 527, 607  
 А.С., Сухих ..... 562  
 Астафурова М.В. .... 237  
 Астафуров В.И. .... 237  
 Аталян Э.В. .... 373  
 Атрошенко Д.Л. .... 437, 566  
 Афанасьев Д.А. .... 613  
 Афанькова А.В. .... 49  
 Афаньков А.Н. .... 49, 67  
 Афонасенко Т.Н. .... 141  
 Ахмадиев Н.С. .... 449  
 Ахметова В.Р. .... 449  
 Ахметшина А.И. .... 55  
 Ахтямова З.Г. .... 450  
 А.Ю., Воинков ..... 292  
 Аюрова А.М. .... 96

**Б**

Бабенко Т.А. .... 391

|                                 |                              |                         |                           |
|---------------------------------|------------------------------|-------------------------|---------------------------|
| Бабинцева М.В. ....             | 333                          | Белопухов Е.А. ....     | 65                        |
| Бабков Д.А. ....                | 451                          | Белый А.С. ....         | 56, 65, 79, 146, 151, 205 |
| Бабушкин А.С. ....              | 448, 578                     | Белых Д.В. ....         | 406                       |
| Багаудинова А.Р. ....           | 238                          | Бельская О.Б. ....      | 50, 124                   |
| Багиев В.Л. ....                | 90, 93, 104, 120             | Бельтюков П.П. ....     | 443                       |
| Баграташвили В.Н. ....          | 73                           | Белявцева А.М. ....     | 305                       |
| Баев Д.С. ....                  | 438                          | Беляева С.А. ....       | 526                       |
| Баженова Л.Н. ....              | 239                          | Берберова Н.Т.а ....    | 539                       |
| Базарнова Н.Г. ....             | 567                          | Бердникова П.В. ....    | 140                       |
| Базарсадуева С.В. ....          | 216                          | Березин М.В. ....       | 456                       |
| Базарский О.В. ....             | 365                          | Березкина М.В. ....     | 51                        |
| Байбакова О.В. ....             | 81                           | Беренблум А.С. ....     | 64                        |
| Байtimiров Д.Р. ....            | 318                          | Берестовицкая В.М. .... | 427, 457                  |
| Баканова О.С. ....              | 95                           | Берзигияров П.К. ....   | 43                        |
| Бакибаев А.А. ....              | 290                          | Берлин А.А. ....        | 364                       |
| Бакулев В.А. ....               | 446                          | Берлина А.Н. ....       | 268                       |
| Бакун В.Г. ....                 | 130, 138                     | Бермешев М.В. ....      | 346                       |
| Балабаев И.А. ....              | 360                          | Бессарабов А.М. ....    | 329                       |
| Балаев А.Н. ....                | 531                          | Бессонова Е.А. ....     | 193, 241, 275, 281, 282   |
| Балак Г.М. ....                 | 285                          | Бессонов И.В. ....      | 518                       |
| Балакин К.В. ....               | 415                          | Бессонов О.И. ....      | 337                       |
| Балашова Т.В. ....              | 585                          | Беушева О.С. ....       | 49, 67                    |
| Балова И.А. ....                | 416                          | Биглова Ю.Н. ....       | 97, 458                   |
| Баранова А.А. ....              | 224                          | Бирюкова М.М. ....      | 586, 592                  |
| Барановская В.Б. ....           | 185                          | Бичаев В.Б. ....        | 354, 355                  |
| Барашкин А.А. ....              | 452, 455                     | Близник А.М. ....       | 451, 509                  |
| Барышникова М.А. ....           | 531                          | Блохина С.В. ....       | 529, 575                  |
| Баскакова С.А. ....             | 453                          | Блуденко А.В. ....      | 75                        |
| Баталова Т.А. ....              | 514                          | Богачева К.В. ....      | 219                       |
| Баторова Г.Н. ....              | 240                          | Богданова Е.А. ....     | 483, 557                  |
| Батуева И.С. ....               | 240                          | Боголицын К.Г. ....     | 260, 307, 502, 553        |
| Батыров Т.И. ....               | 366                          | Бойко А.А. ....         | 512                       |
| Баулин В.Е. ....                | 569                          | Бойтураева М.Т. ....    | 332                       |
| Баурина М.М. ....               | 520                          | Болонкин А.С. ....      | 490                       |
| Бахтеева Е.И. ....              | 454                          | Болтачева Н.С. ....     | 239                       |
| Бахтеев С.А. ....               | 208, 209                     | Болтнева Н.П. ....      | 419, 459, 503, 516, 549   |
| Бачурин С.О. ....               | 503                          | Большаков Д.С. ....     | 235, 236                  |
| Бачурин С.О. ....               | 398, 429, 516, 522, 549, 618 | Бондарева Л.П. ....     | 242                       |
| Баянов В.А. ....                | 381                          | Борисевич С.С. ....     | 417                       |
| Бекин В.В. ....                 | 100                          | Борисенко М.С. ....     | 587                       |
| Белецкая И.П. ....              | 23                           | Борисова Ю.Ю. ....      | 87, 123                   |
| Беловолов А.Ю. ....             | 507                          | Борисов Д.Н. ....       | 87, 123, 153              |
| Белоглазкина А.А. ....          | 452, 455, 510                | Борисов Р.С. ....       | 194, 213, 265             |
| Белоглазкина Е.К. ....          | 475                          | Боровикова Л.Н. ....    | 460, 540                  |
| Белоглазкина Е.К. ....          | 452, 455, 496, 513, 536, 542 | Борщ В.Н. ....          | 52                        |
| Белоглазкина Е.К. Зык Н.В. .... | 510                          | Бочкарев М.Н. ....      | 585                       |
| Белозерова А.А. ....            | 294                          | Бошкаева А.К. ....      | 530                       |
|                                 |                              | Боярникова Н.Г. ....    | 294                       |

|                          |                              |                        |               |
|--------------------------|------------------------------|------------------------|---------------|
| Брагина Н.А. ....        | 596                          | Варламова Р.М. ....    | 245, 301      |
| Брайнина Х.З. ....       | 195, 298                     | Василенко Д.А. ....    | 414           |
| Брель В.К. ....          | 605                          | Васильева Е.В. ....    | 143           |
| Бригадирова А.А. ....    | 495, 580                     | Васильева Л.В. ....    | 313, 353      |
| Брусникина М.А. ....     | 620                          | Васильев А.М. ....     | 353           |
| Брусникина М.А. ....     | 468                          | Васильева О.С. ....    | 427, 457      |
| Брусницын Д.И. ....      | 301                          | Васильев Е.В. ....     | 604           |
| Брусов В.С. ....         | 325                          | Васильев П.М. ....     | 469, 482, 580 |
| Брусов С.С. ....         | 418                          | Вахитова Ю.В. ....     | 417           |
| Брюховецкая Л.В. ....    | 60                           | Вашкова О.Н. ....      | 246           |
| Бугайченко А.С. ....     | 351                          | Вежливцев Е.А. ....    | 310           |
| Будников Г.К. ....       | 202, 272, 301, 341, 342, 389 | Вениг С.Б. ....        | 609           |
| Булавинцева Т.С. ....    | 491                          | Вербицкий Е.В. ....    | 224, 453      |
| Булатова Е.В. ....       | 243, 276                     | Верхорубова А.В. ....  | 247           |
| Бунакова К.С. ....       | 276                          | Вигоров А.Ю. ....      | 331           |
| Бунев А.С. ....          | 588, 589                     | Викарчук А.А. ....     | 100           |
| Буравлёв Е.В. ....       | 406                          | Викторова Е.Н. ....    | 248           |
| Бурангулова Р.Н. ....    | 471                          | Виллевальде А.Ю. ....  | 490           |
| Бургарт Я.В. ....        | 419                          | Вильданова Р.Р. ....   | 555           |
| Бурилова Е.А. ....       | 461                          | Виниченко Н.В. ....    | 56, 205       |
| Бурлакова Е.Б. ....      | 597, 598                     | Виноградов А.А. ....   | 42            |
| Бурмакина Г.В. ....      | 222                          | Винюков А.В. ....      | 465           |
| Бурмистров В.В. ....     | 469                          | Вишенкова Д.А. ....    | 197           |
| Бурмистров М.В. ....     | 490                          | Владимиров А.Б. ....   | 548           |
| Бурым А.А. ....          | 538                          | Владимирова Е.С. ....  | 476           |
| Буряк А.К. ....          | 196                          | Власов И.А. ....       | 247           |
| Бутакова В.И. ....       | 54                           | В.Н., Торховский ....  | 166           |
| Бутов Г.М. ....          | 469                          | Внукова Н.Г. ....      | 249           |
| Бутусов Л.А. ....        | 352, 626                     | Водянова О.С. ....     | 515           |
| Бутыльская Т.С. ....     | 371, 372                     | Воинков А.Ю. ....      | 292           |
| Бутырин С.П. ....        | 520                          | Воинков Е.К. ....      | 466           |
| Бухаров С.В. ....        | 374                          | Воинова В.В. ....      | 467           |
| Бухтияров В.И. ....      | 32                           | Волкова И.Ф. ....      | 479           |
| Бызов И.В. ....          | 517                          | Волкова Т.В. ....      | 468, 575, 620 |
| Бырина Е.Ю. ....         | 244                          | Волкова Т.Г. ....      | 590           |
| Бычковский П.М. ....     | 619                          | Волков И.В. ....       | 214           |
| <b>В</b>                 |                              | Волобоев С.Н. ....     | 448           |
| Вакаров С.А. ....        | 462                          | Володькин А.А. ....    | 492           |
| Валеева А.А. ....        | 547                          | Волошин А.И. ....      | 58            |
| Валимухаметова И.Р. .... | 389                          | Волченкова В.А. ....   | 297, 363      |
| Валиуллин Л.Р. ....      | 521                          | Волчо К.П. ....        | 533           |
| Валуева А.В. ....        | 464                          | Вольхин В.В. ....      | 132           |
| Валуев И.Л. ....         | 463                          | Воробьев С.И. ....     | 166, 167      |
| Валуев Л.И. ....         | 463                          | Воронина О.А. ....     | 258           |
| Вальцифер И.В. ....      | 477                          | Воротынцев И.В. ....   | 219           |
| Ванчугова Л.В. ....      | 463                          | Воротынцев И.В. ....   | 55            |
| Варкентин Н.Я. ....      | 225                          | Ворфоломеева В.В. .... | 469           |
|                          |                              | Востриков А.А. ....    | 84, 101, 148  |



|                         |               |                          |                    |
|-------------------------|---------------|--------------------------|--------------------|
| Вураско А.В. ....       | 574           | Глыздова Д.В. ....       | 141                |
| Выхованец Е.П. ....     | 470, 546      | Голинский Д.В. ....      | 56, 205            |
| Выштакалюк А.Б. ....    | 627           | Голосман Е.З. ....       | 51, 110            |
| В.Ю., Малышева. ....    | 47            | Голощанов А.Н. ....      | 447                |
| Вячеславов А.В. ....    | 354, 355      | Голуб Н.В. ....          | 619                |
| <b>Г</b>                |               |                          |                    |
| Габитова А.Р. ....      | 117           | Гончаренко А.А. ....     | 565                |
| Габрельян А.В. ....     | 503, 516      | Гончарова И.С. ....      | 196                |
| Гаврилова Е.Л. ....     | 471           | Гопко В.В. ....          | 475                |
| Гагарин И.Д. ....       | 532           | Горбова Н.С. ....        | 284                |
| Газизуллина Е.Р. ....   | 250, 251, 456 | Горбунов А.М. ....       | 476                |
| Гайдукова К.А. ....     | 561           | Горбунова М.Н. ....      | 477, 478           |
| Гайзель М.В. ....       | 616           | Горбунова Ю.Г. ....      | 484                |
| Галдунц А.А. ....       | 315           | Горбунов Е.Б. ....       | 224                |
| Галибеев С.С. ....      | 38            | Гордиенко М.Г. ....      | 520                |
| Галиева Ф.Б. ....       | 472           | Горева Т.А. ....         | 503                |
| Галимзянова Н.Ф. ....   | 449           | Горева Т.В. ....         | 516, 583, 618      |
| Галимова Р.А. ....      | 449           | Горин Д.А. ....          | 565                |
| Галкин В.И. ....        | 604           | Городничева Н.В. ....    | 457                |
| Галаметдинова И.В. .... | 627           | Горшенёв В.Н. ....       | 564                |
| Галаяудинов И.В. ....   | 617           | Горшенина А.В. ....      | 358                |
| Гамов Г.А. ....         | 591           | Горшкова М.Ю. ....       | 479                |
| Ганебных И.Н. ....      | 523           | Горюнов М.Г. ....        | 212                |
| Гапеев А.А. ....        | 242           | Горячева И.Ю. ....       | 264                |
| Гарабаджиу А.В. ....    | 420           | Гостева Н.А. ....        | 255                |
| Гарипов А.Ф. ....       | 525           | Грабовая Н.А. ....       | 111                |
| Гарифуллина Л.Р. ....   | 113           | Грабовская Ю.С. ....     | 480                |
| Гармай А.В. ....        | 356, 357      | Грабовский С.А. ....     | 480, 521, 522      |
| Гармонов С.Ю. ....      | 374           | Грачёва К.А. ....        | 359                |
| Гасанова Ф.Ч. ....      | 104           | Грачева Ю.А. ....        | 481, 585           |
| Гаскарова А.Р. ....     | 625           | Грачёва Ю.А. ....        | 607                |
| Г.В., Зырянов. ....     | 558           | Грачев М.К. ....         | 514, 576           |
| Гедмина А.В. ....       | 341, 389      | Греков С.Н. ....         | 58                 |
| Генинг М.Л. ....        | 408           | Гречко О.Ю. ....         | 482                |
| Генык Е.А. ....         | 586, 592      | Гржегоржевский К.В. .... | 532                |
| Геньш К.В. ....         | 567           | Грибанов Е.Н. ....       | 377                |
| Герасимов А.В. ....     | 473           | Григоркина Е.Б. ....     | 544, 545           |
| Герасимова Е.Л. ....    | 250, 251      | Григоров И.Г. ....       | 483, 557           |
| Герасимова Н.Н. ....    | 96, 105       | Григорович К.В. ....     | 297                |
| Гетте И.Ф. ....         | 491, 532      | Григорович К.В. ....     | 181, 328           |
| Гильманов Р.З. ....     | 450, 525      | Григорьева Л.А. ....     | 622                |
| Гильмуллин Р.Р. ....    | 51            | Григорьев В.В. ....      | 429, 503, 516, 618 |
| Гимадиева А.Р. ....     | 474           | Григорьев И.А. ....      | 630                |
| Глаголев Н.Н. ....      | 444           | Григорьев С.С. ....      | 573                |
| Глазырина Ю.А. ....     | 252, 319      | Григорян Э.С. ....       | 479                |
| Глован А.П. ....        | 106           | Гридчин С.Н. ....        | 253, 254           |
| Глухарева Т.В. ....     | 524           | Грин М.А. ....           | 418, 421           |
|                         |               | Гришин Д.Ф. ....         | 107                |
|                         |               | Гришин И.Д. ....         | 107                |

- 
- |                        |               |                        |               |
|------------------------|---------------|------------------------|---------------|
| Грищенко Д.Н. ....     | 422           | Диваева Л.Н. ....      | 561           |
| Громова Г.А. ....      | 484, 485      | Дикарева Ю.М. ....     | 329           |
| Груздев Д.А. ....      | 331, 462, 486 | Дмитриева Е.В. ....    | 360           |
| Грузнов В.М. ....      | 174           | Дмитриев Г.С. ....     | 57, 145       |
| Грызунев А.М. ....     | 100           | Дмитриев М.Э. ....     | 465           |
| Грызунева Н.Н. ....    | 100           | Дмитриев С.Н. ....     | 24            |
| Грязнов П.И. ....      | 87, 123, 153  | Дмитриенко М.А. ....   | 256, 257      |
| Губайдуллина Л.М. .... | 435, 554      | Довженко Н.А. ....     | 258           |
| Губайдуллин А.Т. ....  | 471, 627      | Докичев В.А. ....      | 58            |
| Гузьяева М.Ю. ....     | 147           | Докутович В.Н. ....    | 267           |
| Гукин А.Е. ....        | 316           | Долуда В.Ю. ....       | 528           |
| Гуляева Т.И. ....      | 146           | Домбровская М.А. ....  | 291           |
| Гуляева У.Е. ....      | 249           | Домнина Н.С. ....      | 584           |
| Гумерова О.Р. ....     | 55            | Донник И.М. ....       | 489           |
| Гумеров Ф.М. ....      | 117           | Дорошенко И.А. ....    | 614           |
| Гундарева В.В. ....    | 463           | Драньков А.Н. ....     | 59            |
| Гюльмалиев А.М. ....   | 168           | Дробышев А.И. ....     | 218, 270, 283 |
| <b>Д</b>               |               | Дрогобужская С.В. .... | 306           |
| Давлетчурина А.Г. .... | 250           | Дроздов А.В. ....      | 343           |
| Давыдова В.В. ....     | 594, 628      | Дроздова Е.В. ....     | 259           |
| Данилина Т.Г. ....     | 323           | Дроздов В.А. ....      | 205           |
| Данилкина Н.А. ....    | 416           | Дрокин Р.А. ....       | 466           |
| Данилова Д.А. ....     | 305           | Дружиловский Д.С. .... | 423           |
| Данилова И.Г. ....     | 491, 532      | Дружинина А.С. ....    | 260, 502      |
| Данилов Д.А. ....      | 292, 305      | Дуба Е.В. ....         | 361           |
| Данюшевский В.Я. ....  | 64            | Дубинина И.А. ....     | 249           |
| Д.А., Подсобляев. .... | 519           | Дубова Н.М. ....       | 261, 321      |
| Даутова А.Н. ....      | 157           | Дубов Д.Ю. ....        | 101           |
| Дегтев М.И. ....       | 233           | Дубровин А.В. ....     | 278           |
| Дедов А.Г. ....        | 33, 108       | Дубровский Д.И. ....   | 366, 370      |
| Дементьева О.С. ....   | 68            | Дуйсембаев Д.М. ....   | 109           |
| Демина В.Д. ....       | 341           | Дулов С.А. ....        | 507           |
| Дёмин А.М. ....        | 487           | Дунин А.В. ....        | 490           |
| Дёмкин А.Г. ....       | 488           | Дьяконов В.А. ....     | 593, 600      |
| Денисова Л.В. ....     | 386           | Дьяченко Е.Н. ....     | 204           |
| Денисова С.А. ....     | 263           | Дябина А.С. ....       | 432           |
| Денисов А.Ю. ....      | 318           | Дядченко В.П. ....     | 481, 611      |
| Денисов Е.И. ....      | 225           | <b>Е</b>               |               |
| Дерябина В.И. ....     | 321, 322      | Евдокимова О.В. ....   | 345           |
| Джемилева Л.У. ....    | 593, 600      | Евдокимов И.И. ....    | 199           |
| Джемилев У.М. ....     | 593           | Евтюгин Г.А. ....      | 182           |
| Джемилев У.М. ....     | 34, 600, 624  | Егоров В.А. ....       | 97            |
| Джигола Л.А. ....      | 161, 162      | Егоров В.И. ....       | 521           |
| Дзантиев Б.Б. ....     | 268           | Егоров В.К. ....       | 207           |
| Дзантиев Б.Б.а. ....   | 269           | Егоров Е.В. ....       | 207           |
| Дзема Д.В. ....        | 198, 255, 274 | Егунова О.Р. ....      | 226           |

|                        |                    |                        |                              |
|------------------------|--------------------|------------------------|------------------------------|
| Ежова Н.Н. ....        | 66                 | Задорожная О.И. ....   | 611                          |
| Е.К., Папынов ....     | 59                 | Задорожная О.И. ....   | 527                          |
| Елизарова И.Р. ....    | 262                | Задорожный П.А. ....   | 136                          |
| Елисеева Н.В. ....     | 482                | Заикин В.Г. ....       | 194, 213, 265                |
| Елисеев О.Л. ....      | 52                 | Зайнуллина Ф.Т. ....   | 624                          |
| Елохов А.М. ....       | 263                | Зайцева П.В. ....      | 266                          |
| Емельянов В.В. ....    | 491                | Зайцев С.Ю. ....       | 258, 390                     |
| Епишина Т.А. ....      | 503, 516, 583, 618 | Закирьянова И.Д. ....  | 267                          |
| ерасимова Е.Л. ....    | 456                | Занавескина С.М. ....  | 57                           |
| Еремин С.А. ....       | 269                | Занавескин Л.Н. ....   | 57, 145                      |
| Еремкин А.В. ....      | 594                | Занозина И.И. ....     | 333                          |
| Еркин А.В. ....        | 595                | Занозин И.Ю. ....      | 333                          |
| Ермаков А.Е. ....      | 517                | Заостровский А.Н. .... | 91, 111                      |
| Ермакова Т.Г. ....     | 391                | Зарубина С.А. ....     | 437, 566                     |
| Ермаков С.С. ....      | 183                | Зарудий Ф.С. ....      | 417                          |
| Ермолаева Т.Н. ....    | 227, 337           | Зарытова В.Ф. ....     | 499                          |
| Ерохин В.Н. ....       | 492                | Затолокина Е.В. ....   | 56                           |
| Есева Е.А. ....        | 92                 | Захарова Н.В. ....     | 559, 560                     |
| Ефимов Ю.С. ....       | 493                | Захарова С.П. ....     | 272                          |
| Ефремова О.С. ....     | 615                | Зацепин Т.С. ....      | 513                          |
| Ефремов В.Н. ....      | 51, 110            | Звекон А.А. ....       | 91, 201                      |
| <b>Ж</b>               |                    | Зверева Е.А. ....      | 268, 269                     |
| Жаркова И.С. ....      | 264                | Зверьков Н.А. ....     | 270                          |
| Жаркова О.С. ....      | 321                | Зеленов В.В. ....      | 325, 379                     |
| Жданова К.А. ....      | 596                | Земляков Н.Д. ....     | 138                          |
| Жданов А.П. ....       | 467                | Земнухова Л.А. ....    | 112                          |
| Желновач А.В. ....     | 200, 299           | Зенин И.В. ....        | 527                          |
| Желобицкая Е.А. ....   | 323                | Зенитова Л.А. ....     | 157                          |
| Жердев А.В. ....       | 268, 269           | Зенкова М.А. ....      | 577                          |
| Жеребцов С.И. ....     | 60                 | Зернова Е.Е. ....      | 537                          |
| Жигачева И.В. ....     | 597, 598           | Зефирова О.Н. ....     | 497                          |
| Жигжитжапова С.В. .... | 494                | Зефирова О.Н. ....     | 399                          |
| Жижин К.Ю. ....        | 467                | Зефилов Н.С. ....      | 399, 414, 429, 432, 614, 631 |
| Жиляев Д.И. ....       | 213, 265           | Зиганшина Э.Р. ....    | 272                          |
| Жовтяк П.Б. ....       | 573                | Зиганшин М.А. ....     | 473                          |
| Жуковская О.Н. ....    | 482, 495           | Зильберг Р.А. ....     | 228, 271                     |
| Жук С.Я. ....          | 52                 | Зиятдинова А.Б. ....   | 461                          |
| Журавлева Н.В. ....    | 61                 | Зиятдинова Г.К. ....   | 202, 272                     |
| Журавлева Ю.И. ....    | 461                | Зобов В.В. ....        | 435, 554, 627                |
| Журба О.М. ....        | 232                | Золотарева Н.В. ....   | 586, 592                     |
| <b>З</b>               |                    | Золотов В.А. ....      | 158                          |
| Забелина С.А. ....     | 553                | Зуева И.В. ....        | 554                          |
| Завалишин М.Н. ....    | 591                | Зуев Б.К. ....         | 279                          |
| Завельский В.О. ....   | 569                | Зык Н.В. ....          | 475                          |
| Загрибельный Б.А. .... | 496                | Зык Н.В. ....          | 452, 496, 510, 513, 536, 542 |
|                        |                    | Зырянов Г.В. ....      | 558                          |

**И**

|                        |                                      |                       |                                           |
|------------------------|--------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------|
| Ибрагимов А.Г. ....    | 449, 624                             | Каирбеков Ж.К. ....   | 159, 165                                  |
| Иваненко М.В. ....     | 439, 498, 599                        | Кайгородов К.Л. ....  | 81                                        |
| Иванова А.В. ....      | 250, 251, 310, 456                   | Калашникова И.П. .... | 569                                       |
| Иванова А.М. ....      | 256                                  | Калёнов С.В. ....     | 520                                       |
| Иванов А.В. ....       | 491                                  | Каленский А.В. ....   | 201                                       |
| Иванова В.Н. ....      | 362                                  | Калика Ю.В. ....      | 223                                       |
| Иванов В.М. ....       | 387, 388                             | Калинина Л.А. ....    | 302                                       |
| Иванов В.Ю. ....       | 296                                  | Калита Е.В. ....      | 500                                       |
| Ивановских К.В. ....   | 296                                  | Кальницкий А.Г. ....  | 350, 360                                  |
| Иванов С.П. ....       | 522                                  | Кансейтова Д.К. ....  | 165                                       |
| Ивахнюк Г.К. ....      | 354                                  | Канунников М.М. ....  | 501                                       |
| Ивашкевич Л.С. ....    | 246                                  | Капизова Д.А. ....    | 198, 274                                  |
| Ивашкина Е.Н. ....     | 129                                  | Каплицин П.А. ....    | 260, 502                                  |
| Ивченко П.В. ....      | 42                                   | Капустин В.М. ....    | 39                                        |
| Игнатович ж.В. ....    | 424                                  | Караханов Е.А. ....   | 40                                        |
| Изместьев Е.С. ....    | 534                                  | Караханов Э.А. ....   | 106                                       |
| Иксанова А.Г. ....     | 415                                  | Караханов Э.А. ....   | 73                                        |
| Ильенко В.А. ....      | 476                                  | Карбань О.В. ....     | 501                                       |
| Ильина И.В. ....       | 533                                  | Каргина К.В. ....     | 161, 162                                  |
| Ильина М.А. ....       | 342, 389                             | Каргина Л.А. ....     | 490                                       |
| Ильиных Е.О. ....      | 217, 316                             | Каргов И.С. ....      | 437, 566                                  |
| Ильющенкова В.В. ....  | 213                                  | Кардашев С.В. ....    | 92                                        |
| Иошин А.А. ....        | 214                                  | Кардумян В.В. ....    | 444                                       |
| Исакова К.Е. ....      | 203                                  | Карелина Н.В. ....    | 518                                       |
| Исмагилов З.Р. ....    | 35, 47, 60, 61,<br>91, 111, 126, 499 | Карелин В.А. ....     | 278                                       |
| Исупова Л.А. ....      | 62                                   | Карлинский Б.Я. ....  | 47                                        |
| Ишмеева Э.М. ....      | 273                                  | Карлов Д.С. ....      | 429                                       |
| Ишметова Р.И. ....     | 545                                  | Кармова Ф.М. ....     | 603                                       |
| Ишмуратов Г.Ю. ....    | 113                                  | Карпов В.В. ....      | 292                                       |
| Ишмуратов Ф.Г. ....    | 58                                   | Карпов П.В. ....      | 432                                       |
| Ишмухаметова С.Р. .... | 600                                  | Карпов Ю.А. ....      | 185                                       |
| Ишутенко Д.И. ....     | 94, 114                              | Карцова Л.А. ....     | 193, 198, 241, 255,<br>274, 275, 281, 282 |

**К**

|                      |          |                     |               |
|----------------------|----------|---------------------|---------------|
| Кабак А.С. ....      | 63       | Касимов А.В. ....   | 234           |
| Кабальнова Н.Н. .... | 480, 521 | Кассова Т.Ю. ....   | 615           |
| Кабилова Т.О. ....   | 577      | Катаева О.Н. ....   | 472           |
| Каблов Е.Н. ....     | 25       | Каунова А.А. ....   | 383           |
| Кавер В.А. ....      | 223      | Кацман Е.А. ....    | 64            |
| Кадочников Д.М. .... | 512      | Кашинская А.В. .... | 110           |
| Кажденбек А.О. ....  | 159      | Каюмов А.Р. ....    | 415           |
| Казаков Д.А. ....    | 132      | Кедик С.А. ....     | 493, 621      |
| Казанцев Р.В. ....   | 52       | Кемалов А.Ф. ....   | 128           |
| Казенас Е.К. ....    | 363      | Кидибаев М.М. ....  | 296           |
| Каирбеков Ж. ....    | 164      | Ким Д.Г. ....       | 454, 500, 563 |
|                      |          | Ким Ю.А. ....       | 447           |
|                      |          | Киппер А.И. ....    | 460           |
|                      |          | Киреева Т.В. ....   | 343           |

|                        |               |                        |                                      |
|------------------------|---------------|------------------------|--------------------------------------|
| Кириллов И.А. ....     | 578           | Комиссаров В.Б. ....   | 501                                  |
| Кирин В.П. ....        | 488           | Кондрасенко А.А. ....  | 535                                  |
| Кирсанов К.И. ....     | 527, 611      | Конкина И.Г. ....      | 522                                  |
| Кирьянов Д.И. ....     | 65, 79, 151   | Коновалов А.И. ....    | 472, 608                             |
| Киселев С.А. ....      | 613           | Кононихин А.С. ....    | 175                                  |
| Кисельков Д.М. ....    | 133, 478      | Кононова О.Н. ....     | 361                                  |
| Клепикова О.Ю. ....    | 276           | Кононов А.С. ....      | 283                                  |
| Клименко И.В. ....     | 601, 602      | Коньшин В.В. ....      | 49, 67                               |
| Клименко Л.С. ....     | 277           | Копицына М.Н. ....     | 518                                  |
| Климова М.А. ....      | 603           | Коптяева Е.И. ....     | 58                                   |
| Климовицкий А.Е. ....  | 473           | Копчук Д.С. ....       | 558                                  |
| Климочкин Ю.Н. ....    | 425, 580      | Королев А.А. ....      | 248, 346                             |
| Князев В.В. ....       | 538           | Королева Е.В. ....     | 424                                  |
| Кобелева К.А. ....     | 278           | Королева Л.Ф. ....     | 505                                  |
| Ковалева А.И. ....     | 469, 509      | Коротеев А.М. ....     | 538                                  |
| Ковалева Е.Г. ....     | 203           | Коротеев М.П. ....     | 538                                  |
| Ковалева Н.В. ....     | 503, 516, 549 | Короткова Е.И. ....    | 197                                  |
| Ковалёва Н.В. ....     | 419           | Коротков А.И. ....     | 235, 236                             |
| Ковалев И.С. ....      | 558           | Корчагина Д.В. ....    | 533                                  |
| Ковалев Р.Ю. ....      | 91            | Корчагина Т.К. ....    | 615                                  |
| Коваленко Е.Ю. ....    | 115           | Косивцов Ю.Ю. ....     | 70, 150                              |
| Ковехова А.В. ....     | 112           | Косолапов В.А. ....    | 629                                  |
| Ковшова Т.В. ....      | 246           | Костерова Р.И. ....    | 619                                  |
| Кодина Г.Е. ....       | 569           | Косяков В.И. ....      | 142                                  |
| Кожихова К.В. ....     | 504           | Косяков Д.С. ....      | 284, 307, 334                        |
| Козицина А.Н. ....     | 319           | Котелянский В.Э. ....  | 475                                  |
| Козлова В.А. ....      | 279           | Котелянский В.Э. ....  | 513, 542                             |
| Козлова Е.В. ....      | 202           | Котовская С.К. ....    | 506, 544                             |
| Козлов В.А. ....       | 572           | Котовский Г.А. ....    | 455                                  |
| Козлов В.Н. ....       | 522           | Кочедыков В.А. ....    | 267                                  |
| Козловский В.И. ....   | 325           | Кочетова Ж.Ю. ....     | 365                                  |
| Коклюхин А.С. ....     | 127           | Кошелева Е.В. ....     | 302                                  |
| Колесникова Т.О. ....  | 524           | Кошелев Е.А. ....      | 143                                  |
| Колесников И.М. ....   | 52            | Кравченко А.А. ....    | 113                                  |
| Колесников С.А. ....   | 364           | Кравченко А.В. ....    | 282                                  |
| Колесников С.И. ....   | 52            | Кравченко И.А. ....    | 610, 616                             |
| Колесниченко И.Н. .... | 280           | Кравченко М.А. ....    | 453, 568                             |
| Колесниченко Н.В. .... | 66            | Краснова А.И. ....     | 431                                  |
| Колесов С.В. ....      | 555           | Краснов В.П. ....      | 331, 338, 405, 462,<br>486, 487, 523 |
| Колмаков Н.Г. ....     | 143           | Крафт Я.В. ....        | 91                                   |
| Колобова Е.А. ....     | 281, 282      | Кривелева А.С. ....    | 614                                  |
| Коломина Е.О. ....     | 257           | Кривобородов Ю.Р. .... | 116                                  |
| Колотаев А.В. ....     | 531           | Кривокосова А.Ю. ....  | 313                                  |
| Колпакова Е.В. ....    | 604           | Кривоногова А.С. ....  | 489                                  |
| Колпакова Н.А. ....    | 204           | Кривонос О.И. ....     | 82                                   |
| Колпакова Т.М. ....    | 603           | Криворотов Д.В. ....   | 507                                  |
| Колычев И.А. ....      | 373           |                        |                                      |

|                         |                         |                      |                         |
|-------------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|
| Кроль О.В. ....         | 56, 205                 | Кущев С.Б. ....      | 317                     |
| Кроман Д.А. ....        | 118                     | <b>Л</b>             |                         |
| Крутиков В.И. ....      | 595                     | Лабутин А.В. ....    | 358                     |
| Крутихин Е.В. ....      | 86                      | Л.А., Бутусов ....   | 626                     |
| Крутов И.А. ....        | 471                     | Лавренев А.В. ....   | 76, 82, 124             |
| Крылов В.Б. ....        | 408                     | Лавров М.И. ....     | 429                     |
| Крылов В.В. ....        | 436                     | Лагунин А.А. ....    | 423                     |
| Кубрина Е.Д. ....       | 291                     | Лагунцов Н.И. ....   | 286                     |
| Кувшинов В.А. ....      | 46                      | Лажко А.Э. ....      | 73                      |
| Куготова М.М. ....      | 336                     | Лазарева С.В. ....   | 499                     |
| Кудашева Ф.Х. ....      | 366, 370, 392           | Лазарев Д.А. ....    | 147                     |
| Кудряшова О.С. ....     | 263                     | Лаишевцев А.И. ....  | 608                     |
| Кузнецов А.А. ....      | 436                     | Л.А., Каргина ....   | 519                     |
| Кузнецова В. А. ....    | 469                     | Лакина Н.В. ....     | 122                     |
| Кузнецова В.А. ....     | 509                     | Лапа Г.Б. ....       | 511                     |
| Кузнецова Н.П. ....     | 391                     | Лapidус А.Л. ....    | 52                      |
| Кузнецова О.Ю. ....     | 285                     | Ларионов Л.П. ....   | 439, 512                |
| Кузнецова Т.С. ....     | 414, 631                | Ларченко Е.Ю. ....   | 439, 512, 599           |
| Кузнецова Ю.В. ....     | 547                     | Латыпова Д.Р. ....   | 58                      |
| Кузнецов Б.Н. ....      | 44                      | Латыпов Ш.К. ....    | 627                     |
| Кузнецов В.А. ....      | 443, 508                | Л.В., Павлова ....   | 304                     |
| Кузнецов В.В. ....      | 367, 382                | Лебедева В.С. ....   | 418, 603                |
| Кузнецов М.В. ....      | 206                     | Лебедева Е.Л. ....   | 288, 289                |
| Кузнецов Н.Т. ....      | 467                     | Левина А.С. ....     | 499                     |
| Кузнецов П.В. ....      | 562                     | Левит Г.Л. ....      | 331, 405, 462, 486, 523 |
| Кузнецов П.С. ....      | 64                      | Левшаков Н.С. ....   | 106                     |
| Кузьменко Т.А. ....     | 561                     | Легостаева Ю.В. .... | 113                     |
| Кузьмин В.А. ....       | 614                     | Леденев С.М. ....    | 118, 119                |
| Кукина Т.П. ....        | 567                     | Лемкина Л.М. ....    | 477, 478                |
| Куковинец О.С. ....     | 555                     | Ленина О.А. ....     | 554                     |
| Кукушкин М.Е. ....      | 452, 455, 510           | Леонидов Н.Б. ....   | 464, 579                |
| Куликов А.Б. ....       | 131                     | Леонова М.В. ....    | 425, 580                |
| Куликова М.В. ....      | 68                      | Леонов К.А. ....     | 290                     |
| Куликова М.С. ....      | 69                      | Лепих Я.И. ....      | 616                     |
| Кульчаковский П.И. .... | 125                     | Леснов А.Е. ....     | 263                     |
| Курамшин А.И. ....      | 604                     | Летова Е.Б. ....     | 239                     |
| Куранов Д.Ю. ....       | 620                     | Липатников К.В. .... | 431                     |
| Курбангалиева А.Р. .... | 551                     | Лисиенко Д.Г. ....   | 225, 291                |
| Курганов А.А. ....      | 248, 346                | Лисицкая Р.П. ....   | 369                     |
| Курдюков А.И. ....      | 117                     | Лисичкин Г.В. ....   | 579                     |
| Курилкин В.В. ....      | 121, 352, 626           | Литвинов В.А. ....   | 277                     |
| Курочкина Г.И. ....     | 576                     | Лифшиц С.Х. ....     | 160                     |
| Курчатов И.М. ....      | 286                     | Лихолобов В.А. ....  | 50, 76, 124             |
| Кустарев Б.А. ....      | 368                     | Лобанов А.В. ....    | 484, 485, 601, 602      |
| Кучерявенко А.Ф. ....   | 561                     | Лобасенко В.С. ....  | 615                     |
| Кучин А.В. ....         | 41, 406, 534            | Логинова Е.С. ....   | 526                     |
| Кучменко Т.А. ....      | 186, 259, 287, 365, 369 |                      |                         |

|                           |                                        |                             |                                                |
|---------------------------|----------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------|
| Локтев А.С. ....          | 108                                    | Мансурова Е.Р. ....         | 297                                            |
| Ломакина О.Ю. ....        | 313                                    | Мануйлов Р.Н. ....          | 436                                            |
| Лопатин В.А. ....         | 249                                    | Манылова К.О. ....          | 477                                            |
| Лосева М.А. ....          | 217                                    | М.А., Пантелеев ....        | 220                                            |
| Лосев В.Н. ....           | 293                                    | Маркина М.Г. ....           | 298                                            |
| Луговик К.И. ....         | 224                                    | Маркова Е.Б. ....           | 121                                            |
| Луговой Ю.В. ....         | 70, 150                                | Марук А.Я. ....             | 569                                            |
| Лукина Е.С. ....          | 625                                    | Марфин Ю.С. ....            | 515                                            |
| Лукьянченко Е.М. ....     | 207                                    | Марьянова М.В. ....         | 541                                            |
| Лунева С.Н. ....          | 470, 546                               | Марьясов М.А. ....          | 628                                            |
| Лущкина С.В. ....         | 419, 435, 503, 516                     | Маслакова Т.И. ....         | 200, 299                                       |
| Лысенко М.В. ....         | 292                                    | Маслаков П.А. ....          | 200, 299                                       |
| Лысенко С.В. ....         | 106                                    | Маслобоева С.М. ....        | 262                                            |
| Лыщиков А.Н. ....         | 622                                    | Маслов М.А. ....            | 577                                            |
| Лядов А.С. ....           | 121                                    | Матвеева В.Г. ....          | 122                                            |
| Ляпунова А.Г. ....        | 416                                    | Матвеева Т.В. ....          | 523                                            |
| <b>М</b>                  |                                        | Матерн А.И. ....            | 250, 251, 310, 319                             |
| Мажуга А.Г. ....          | 475                                    | Матюшин А.И. ....           | 538                                            |
| Мажуга А.Г. ....          | 452, 496, 510, 513, 536, 542           | Махаева Г.Ф. ....           | 419, 459, 503, 516, 549                        |
| Мажуга А.Г. Зык Н.В. .... | 455                                    | Маханова М.И. ....          | 276                                            |
| Мазницына Е.А. ....       | 304                                    | Махмуд Башар Абдулазиз .... | 209                                            |
| Мазняк Н.В. ....          | 293                                    | М.В., Бурмистров ....       | 519                                            |
| Мазуркова Н.А. ....       | 499                                    | М.В., Лысенко ....          | 292                                            |
| Майорова А.В. ....        | 294, 295, 345                          | Медведева С.Ю. ....         | 532                                            |
| Майстренко В.Н. ....      | 228                                    | Медведев Е.И. ....          | 300                                            |
| Майстренко В.Н. ....      | 271, 370                               | Медвинский И.Д. ....        | 568                                            |
| Макаров А.А. ....         | 593                                    | Медков М.А. ....            | 422                                            |
| Макарова Э.Б. ....        | 548                                    | Медянцева Э.П. ....         | 245, 301                                       |
| Макаров М.В. ....         | 605                                    | Мезенцева О.Л. ....         | 322                                            |
| Маклакова И.А. ....       | 629                                    | Меленевский В.Н. ....       | 95                                             |
| Маклакова С.Ю. ....       | 475, 513, 542                          | Мелешонкова Н.Н. ....       | 611                                            |
| Максаков В.А. ....        | 488                                    | Мельников М.Я. ....         | 485                                            |
| Максимов А.Л. ....        | 36, 73, 78, 109,<br>131, 137, 139, 144 | Меньшиков И.А. ....         | 86                                             |
| Максимова Н.Е. ....       | 491                                    | Меркушев Д.А. ....          | 515                                            |
| Максимчук И.О. ....       | 261, 322                               | Метревели А.К. ....         | 75                                             |
| Максютова Э.И. ....       | 271                                    | Метревели П.К. ....         | 149                                            |
| Маленковская М.А. ....    | 514                                    | Мещерякова С.А. ....        | 606                                            |
| Малышева В.Ю. ....        | 47                                     | Мизиев М.А. ....            | 336                                            |
| Малышева Н.Н. ....        | 319                                    | Микушина Ю.В. ....          | 574                                            |
| Малышенко Н.В. ....       | 47, 60                                 | Милаева Е.Р. ....           | 407, 481, 527,<br>539, 585, 607, 611, 623, 629 |
| Мальцев А.С. ....         | 208                                    | Милаёва И.В. ....           | 258                                            |
| Мальшакова М.В. ....      | 406                                    | Милевская В.В. ....         | 371, 372                                       |
| Мамедова С.Г. ....        | 120                                    | Милордов Д.В. ....          | 87, 123, 153                                   |
| Мамытбеков Ж.К. ....      | 296                                    | Минаев П.П. ....            | 71                                             |
| Манаков А.Ю. ....         | 142                                    | Минин А.С. ....             | 517                                            |
|                           |                                        | Мин Р.С. ....               | 115                                            |

|                        |                         |                         |               |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------|
| Миргородская Т.В. .... | 558                     | Мухин И.Е. ....         | 108           |
| Мирзаянов И.И. ....    | 604                     | Мухлынина Е.А. ....     | 532           |
| Мироненко Р.М. ....    | 124                     | Мылтыкбаева Ж. ....     | 164           |
| Миронов А.Ф. ....      | 418, 421, 485, 603      | Мылтыкбаева Ж.К. ....   | 159, 165      |
| Миронов М.А. ....      | 504                     | Мыльникова А.Н. ....    | 428           |
| Миронов Н.А. ....      | 87, 123, 153            |                         |               |
| Мирошникова Е.Г. ....  | 252                     | <b>Н</b>                |               |
| Мирошников А.И. ....   | 27                      | Навроцкий М.Б. ....     | 448, 578      |
| Митберг Э.Б. ....      | 125                     | Нагаева В.Е. ....       | 520           |
| Митченко С.А. ....     | 130                     | Наговицын И.А. ....     | 352, 626      |
| Мифтахова А.А. ....    | 450                     | Надилов П.А. ....       | 120           |
| Мифтахов М.С. ....     | 97, 426, 458            | Назаров А.А. ....       | 527, 611      |
| Михайличенко Т.В. .... | 302                     | Назарова А.А. ....      | 414           |
| Михайлова А.В. ....    | 279                     | Назарова Г.Ю. ....      | 129           |
| Михайлова Е.С. ....    | 126                     | Назаров И.С. ....       | 113           |
| Михалёв О.В. ....      | 607                     | Назимова Е.В. ....      | 533           |
| Мкртчян А.С. ....      | 448                     | Найдыш А.Ю. ....        | 242           |
| Можаев А.В. ....       | 69, 127, 134            | Наливайко Е.Ю. ....     | 144           |
| Моисеева Н.И. ....     | 511                     | Нарочный Г.Б. ....      | 130, 138, 152 |
| Моисеев И.И. ....      | 108                     | Нархов Е.Д. ....        | 318           |
| Молочников Л.С. ....   | 203                     | Насакин О.Е. ....       | 594, 622, 628 |
| Моногарова О.В. ....   | 357, 375, 376, 387, 388 | Насирова З.А. ....      | 461           |
| Моралес Х.К. ....      | 156                     | Наумова Г.Н. ....       | 609           |
| Мордкович В.З. ....    | 125                     | Наумов С.В. ....        | 588           |
| Моржерин Ю.Ю. ....     | 524                     | Небогатилов В.О. ....   | 477           |
| Морковник А.С. ....    | 561                     | Неведров А.В. ....      | 143           |
| Морозова Н.Г. ....     | 577                     | Нейн Ю.И. ....          | 524           |
| Морозов А.С. ....      | 518                     | Некипелова Т.Д. ....    | 614           |
| Морозов С.В. ....      | 630                     | Немсицверидзе М.Н. .... | 275           |
| Москалев И.В. ....     | 133                     | Немчинова Д.А. ....     | 288           |
| Мочалова А.Ю. ....     | 219                     | Ненайденко В.Г. ....    | 446           |
| Мочульская Н.Н. ....   | 491, 506                | Нерозин Н.А. ....       | 436, 490      |
| Мошкин В.В. ....       | 183                     | Нестеркина М.В. ....    | 610           |
| Мукталы Д. ....        | 164                     | Неудачина Л.К. ....     | 289           |
| Мунасипова Д.А. ....   | 606                     | Неудачина Л.К. ....     | 288, 303, 311 |
| Муравьев А.А. ....     | 472, 608                | Нехаев А.И. ....        | 109           |
| Муратов А.А. ....      | 564                     | Нехаев А.И. ....        | 137           |
| Мурзина Е.Д. ....      | 520                     | Низова И.А. ....        | 331           |
| Мурин Ю.И. ....        | 521, 522                | Никешина Т.Б. ....      | 235, 236      |
| Муртазалиева Х.А. .... | 423                     | Никитина Е.В. ....      | 415           |
| Мусагалиева Г.Б. ....  | 161, 162                | Никитин В.Г. ....       | 525           |
| Мусияк В.В. ....       | 523                     | Никитченко Н.В. ....    | 304           |
| Мусорина Т.Н. ....     | 373                     | Никифорова А.Г. ....    | 106           |
| Мустафин А.Г. ....     | 97, 458, 474            | Николаева Ю.А. ....     | 352           |
| Мустафин И.А. ....     | 163                     | Николаев Е.Н. ....      | 175           |
| Мухаматдинов И.И. .... | 128                     | Николаев Н.С. ....      | 249           |
| Мухгалин В.В. ....     | 501                     | Никольский В.М. ....    | 526           |



- Никольский Е.Е. .... 435, 554  
 Никулина В.Е. .... 305  
 Никульшин П.А. 69, 71, 74, 94, 114, 127, 134  
 Нифантьев И.Э. .... 42  
 Нифантьев Н.Э. .... 58, 408  
 Новаков И.А. .... 448, 578  
 Новикова Е.А. .... 280  
 Новиков А.И. .... 306  
 Носков А.С. .... 62  
 Носова Э.В. .... 506  
 Носова Ю.Н. .... 527  
 Нурбиенью Л. .... 374  
 Нуждина А.В. .... 518  
 Нурмухаметов Д.Р. .... 91
- О**  
 Оборин А.В. .... 490  
 Овчинникова О.А. .... 363  
 Овчинников Д.В. .... 260, 307, 502  
 Оганесян Ю.Ц. .... 24  
 Огородников И.И. .... 206  
 Огородова Л.М. .... 487  
 Одинокое В.Н. .... 617  
 Ожегов А.Б. .... 223  
 Ожимкова Е.В. .... 528  
 Окулова Я.А. .... 251  
 Окулов В.Н. .... 611  
 Оленева П.В. .... 140  
 Ольхович М.В. .... 529, 575  
 Омарова Р.А. .... 530  
 Ондар Е.Э. .... 536  
 Онищенко М.И. .... 131  
 Онкаева Х.С. .... 108  
 Орехова Н.А. .... 545  
 Орешенков А.В. .... 285  
 Орешина А.А. .... 261  
 Орлинсон Б.С. .... 448  
 Осипенко А.А. .... 540  
 Осипов А.О. .... 496  
 Осипов В.Н. .... 531  
 Осколок К.В. .... 356, 357, 375, 376, 387, 388  
 Оскотская Э.Р. .... 377  
 Остапенко Г.И. .... 588, 589  
 Остапова Е.В. .... 47  
 Островская В.М. .... 320  
 Остроглядоев Е.С. .... 427, 457  
 Остроушко А.А. .... 532
- Остроушко Ю.В. .... 244  
 Оськина Ю.А. .... 204  
 Офицеров В.И. .... 428  
 Офицеров Е.Н. .... 117, 428
- П**  
 Павлова А.В. .... 533  
 Павлова Л.В. .... 304  
 Пазенко В.О. .... 257  
 Пай З.П. .... 72, 140  
 Палюлин В.А. .... 399, 425, 429, 432  
 Панарин Е.Ф. .... 430  
 Панов А.В. .... 493, 621  
 Папин А.В. .... 143  
 Папынов Е.К. .... 59  
 Паренаго О.П. .... 73  
 Пармон В.Н. .... 62  
 Пармон В.Н. .... 72  
 Паршина А.Э. .... 260, 502  
 Патрушева О.С. .... 533  
 Пахнутаева Е.А. .... 378  
 Пахомов П.М. .... 210  
 Пашков В.В. .... 56  
 Пенкина Т.Н. .... 363  
 Пентин М.А. .... 302  
 Первова И.Г. .... 200, 299  
 Первова М.Г. .... 239  
 Перлович Г.Л. .... 529, 575  
 Пермьякова И.А. .... 132  
 Перунова Н.Б. .... 498  
 Перфильев А.В. .... 59  
 Перфильева Ю.А. .... 273  
 Першина А.Г. .... 487  
 Пестов А.В. .... 311, 508  
 Пестова С.В. .... 534  
 Петерсон И.В. .... 535  
 Петриев В.М. .... 436  
 Петров А.С. .... 310  
 Петрова Ю.С. .... 303, 311  
 Петрова Ю.Ю. .... 243, 244, 273, 276, 315  
 Петров В.И. .... 482  
 Петров К.А. .... 435, 554  
 Петров Л.А. .... 574  
 Петров Р.А. .... 536  
 Петров С.А. .... 536  
 Петровых А.П. .... 133  
 Печищева Н.В. .... 294, 295, 345

|                        |                    |                       |               |
|------------------------|--------------------|-----------------------|---------------|
| Пидгирный М.П. ....    | 201                | Приваленко А.Н. ....  | 285           |
| Пименов В.Г. ....      | 199                | Приступа Б.В. ....    | 616           |
| Пимерзин А.А. ....     | 71, 74, 114, 134   | Прокопенко О.А. ....  | 320           |
| Пимерзин Ал.А. ....    | 134                | Прокофьева Д.С. ....  | 443           |
| Писарев О.А. ....      | 211, 460, 540      | Протасов А.С. ....    | 344           |
| Писаревский Ю.В. ....  | 364                | Прошин А.Н. ....      | 459, 468, 549 |
| Пискайкин С.П. ....    | 134                | Пугач А.В. ....       | 542           |
| Пихтелев А.Р. ....     | 379                | Пугачева Е.В. ....    | 52            |
| Пичугина А.А. ....     | 612, 613           | Пугачев М.В. ....     | 415           |
| Платонова Д.С. ....    | 135                | Пулина Н.А. ....      | 431           |
| Платонов Вал.И. ....   | 312                | Пупышев А.А. ....     | 266           |
| Платонов В.И. ....     | 212                | Пушкарев А.П. ....    | 585           |
| Платонов Вл.И. ....    | 312                | Пырзу Д.Ф. ....       | 254           |
| Платонов И.А. ....     | 212, 280, 304, 312 | Пыцкий И.С. ....      | 196           |
| Плеханова И.В. ....    | 338                |                       |               |
| Плотникова А.В. ....   | 604                | <b>Р</b>              |               |
| Плотникова О.М. ....   | 537                | Рагинов И.С. ....     | 521           |
| Плотников С.А. ....    | 548                | Рагулин В.В. ....     | 465, 569      |
| Побережный Д.Ю. ....   | 520                | Радилов А.С. ....     | 443, 507      |
| Погодин П.В. ....      | 423                | Раднаева Л.Д. ....    | 216, 494      |
| Подругина Т.А. ....    | 614                | Радченко Е.В. ....    | 425, 429, 432 |
| Поздеев А.О. ....      | 538                | Разникова М.О. ....   | 379, 380      |
| Позолотина В.Н. ....   | 545                | Разников В.В. ....    | 379, 380      |
| Поливанов Б.И. ....    | 110                | Разумов В.Ф. ....     | 22            |
| Половинкина М.А. ....  | 539                | Райская Е.А. ....     | 76            |
| Половков Н.Ю. ....     | 194, 213, 265      | Ракипов И.Т. ....     | 473           |
| Полушин А.П. ....      | 110                | Рамазанов Д.Н. ....   | 137           |
| Полякова И.В. ....     | 211, 540           | Рандалова Т.Э. ....   | 494           |
| Полякова Н.В. ....     | 136, 215           | Ранцев М.А. ....      | 434, 543, 552 |
| Поляков Е.В. ....      | 214                | Расадкина Е.Н. ....   | 538           |
| Понеделькина И.Ю. .... | 625                | Расина Л.Н. ....      | 544, 545      |
| Пономарев А.В. ....    | 75, 149            | Ратникова Е.В. ....   | 239           |
| Пономарева Т.И. ....   | 553                | Рахимбаев Э. ....     | 530           |
| Пономарев Ф.В. ....    | 418                | Рахимова В.Ю. ....    | 446           |
| Попков А.С. ....       | 244                | Рахимова О.В. ....    | 381           |
| Попова К.Г. ....       | 251                | Рахимов В.И. ....     | 381           |
| Попов В.К. ....        | 54                 | Рахманов Э.В. ....    | 92            |
| Попов И.А. ....        | 175                | Рахматулина А.А. .... | 470, 546      |
| Попов М.С. ....        | 334                | Ращенко А.И. ....     | 580           |
| Попов О.А. ....        | 469                | Ребрин О.И. ....      | 225           |
| Попов Ю.В. ....        | 118, 119, 615      | Резник В.С. ....      | 435, 554, 627 |
| Поройков В.В. ....     | 423                | Рембовский В.Р. ....  | 507           |
| Портнягин А.С. ....    | 59                 | Ремпель С.В. ....     | 547           |
| Порядина Д.А. ....     | 287                | Репкова М.Н. ....     | 499           |
| Посохов Ю.М. ....      | 54                 | Решетникова В.Н. .... | 382           |
| Починок Т.Б. ....      | 313                | Решетникова И.С. .... | 226           |
| Починок Т.Б. ....      | 541                | Решетняк Е.А. ....    | 313           |
| Прадипта А.Р. ....     | 551                | Решетова Е.Н. ....    | 314           |

|                          |                         |                         |               |
|--------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------|
| Родина Е.В. ....         | 464                     | Салахутдинов Н.Ф. ....  | 533           |
| Родинков О.В. ....       | 300                     | Салиев А.Н. ....        | 138           |
| Рожкова Ю.С. ....        | 338                     | Салимова А.Р. ....      | 593           |
| Романов А.Е. ....        | 100                     | Саломасов В.А. ....     | 286           |
| Романова Е.В. ....       | 315                     | Салоутин В.И. ....      | 419           |
| Рочева Т.К. ....         | 406                     | Сальникова К.Е. ....    | 122           |
| Рубайло А.И. ....        | 222, 535                | Самигуллина А.И. ....   | 627           |
| Рубинштейн Б.И. ....     | 318                     | Самкова И.А. ....       | 319           |
| Рублинецкая Ю.В. ....    | 217, 316                | Самойлов А.М. ....      | 317           |
| Рубцова С. А. ....       | 534                     | Самойлов В.О. ....      | 137, 139      |
| Рубштейн А.П. ....       | 548                     | Самченко С.В. ....      | 116           |
| Рудакова А.А. ....       | 320                     | Санина Н.А. ....        | 433           |
| Рудакова Е.В. ....       | 459, 549                | Санин В.Н. ....         | 52            |
| Руденко В.Н. ....        | 207                     | Санников Ф.Ф. ....      | 83            |
| Рудик А.В. ....          | 423                     | Сапожникова И.М. ....   | 451, 509      |
| Румянцев Е.В. ....       | 515, 565                | Сапожников С.В. ....    | 415           |
| Русинова А.Ю. ....       | 234                     | Сапунов В.А. ....       | 318           |
| Русинов В.Л. ....        | 409, 466, 545, 550      | Сарапульцев А.П. ....   | 434, 543, 552 |
| Русинов Г.Л. ....        | 224, 453, 456, 545, 568 | Сарапульцев П.А. ....   | 434, 543, 552 |
| Руфанов К.А. ....        | 629                     | Сафаров Л.Ф. ....       | 63            |
| Ручко Е.А. ....          | 531                     | Свалова Т.С. ....       | 252, 319      |
| Рыбалкина Е.Ю. ....      | 572, 605                | Светличная Е.В. ....    | 350, 358, 384 |
| Рыкова А.И. ....         | 537                     | Свирская Н.М. ....      | 535           |
| Рыскулова Г.Р. ....      | 392                     | С.В., Ткачёв ....       | 519           |
| Рябцев С.В. ....         | 317                     | Севастьянова Е.В. ....  | 273, 276      |
| Ряпосова М.В. ....       | 512                     | Севко А.В. ....         | 390           |
| <b>С</b>                 |                         | Седенкова К.Н. ....     | 414           |
| Сабирзянов Н.А. ....     | 483, 557                | Седов И.В. ....         | 43            |
| Саватеева Е.А. ....      | 491                     | Сейсембекова А.Б. ....  | 165           |
| Саватеев К.В. ....       | 550                     | Секундо Ф. ....         | 437           |
| Савина Л.И. ....         | 437                     | Селиванова Н.В. ....    | 140           |
| Савинов С.С. ....        | 218, 270, 283           | Селифонов А.А. ....     | 609           |
| Савин С.С. ....          | 437, 566                | Селифонова Е.И. ....    | 609           |
| Савко М.А. ....          | 596                     | Селянина С.Б. ....      | 553           |
| Савостьянов А.П. ....    | 130, 138, 152           | Семенова А.А. ....      | 436           |
| Савченко В.И. ....       | 43                      | Семенов В.Э. ....       | 435, 554, 627 |
| Сагаченко Т.А. ....      | 115                     | Семина И.И. ....        | 471           |
| Садовская К.А. ....      | 524                     | Семин М.И. ....         | 423           |
| Садретдинова З.Р. ....   | 617                     | Сеньков Г.М. ....       | 77            |
| Садретдинова Л.Ш. ....   | 338                     | Сергеева Ю.А. ....      | 620           |
| Садчикова Е.В. ....      | 446                     | Сергеев С.М. ....       | 320           |
| Сазанова Т.С. ....       | 219                     | Сергиевич А.А. ....     | 576           |
| Сазонов А.Э. ....        | 487                     | Сергун В.П. ....        | 115           |
| Сайгитбаталова Е.Ш. .... | 551                     | Серебренников Д.В. .... | 392           |
| Сайфина Л.Ф. ....        | 435, 554                | Серебрицкий П.М. ....   | 512           |
| С.А., Курумов ....       | 53                      | Серебрякова О.Г. ....   | 459, 549      |
| Салахов И.А. ....        | 374                     | Середа В.А. ....        | 320           |
|                          |                         | Сержантов В.Г. ....     | 609           |

|                       |                         |                       |                   |
|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------|
| Серков И.В. ....      | 549                     | Солдатов А.П. ....    | 80                |
| Сигаева Н.Н. ....     | 555                     | Соловский М.В. ....   | 559, 587          |
| Сидельников А.В. .... | 228, 271, 366, 370      | Соловьева А.Б. ....   | 444               |
| Сидоренко А.Ю. ....   | 77                      | Соловьева О.А. ....   | 509               |
| Сидорова Л.П. ....    | 434, 491, 543, 552, 571 | Соловьева С.А. ....   | 241               |
| Сизова И.А. ....      | 78                      | Соловьева С.Е. ....   | 472, 608          |
| Сизова Н.В. ....      | 553                     | Соломевич С.О. ....   | 619               |
| Силюков О.И. ....     | 468                     | Сомова В. ....        | 275               |
| Симакина Я.И. ....    | 335                     | Сомова Л.М. ....      | 239               |
| Симанская К.С. ....   | 107                     | Сопин В.Ф. ....       | 374               |
| Симонова Ю.А. ....    | 556                     | Сорокина О.Н. ....    | 326               |
| Синельников А.А. .... | 317                     | Сорокина Т.Е. ....    | 326               |
| Синицина О.И. ....    | 438                     | Сорокин И.А. ....     | 322               |
| Синяшин К.О. ....     | 87, 123                 | Соснина Е.А. ....     | 432               |
| Синяшин О.Г. ....     | 471                     | Соснин С.Б. ....      | 432               |
| Сиротенко В.С. ....   | 561                     | Соснов Е.А. ....      | 221               |
| Ситнер Е.Э. ....      | 293                     | Спасов А.А. ....      | 482, 561, 629     |
| Ситникова В.Е. ....   | 210                     | Спиридонова И.В. .... | 333               |
| Скачков В.М. ....     | 483, 557                | Сплюхин В.П. ....     | 609               |
| Скворцов А.С. ....    | 122                     | С.П., Пискайкин ....  | 134               |
| Скиба Е.А. ....       | 81                      | Стасьева Л.А. ....    | 46                |
| Скибина Ю.С. ....     | 264                     | Стебенева В.И. ....   | 129               |
| Скоблин М.Г. ....     | 325                     | Стеблевская Н.И. .... | 215               |
| Скорняков С.Н. ....   | 453                     | Степанова А.В. ....   | 428               |
| Скурыдина Е.М. ....   | 67                      | Степанова Д.П. ....   | 203               |
| Скурыдин Ю.Г. ....    | 67                      | Степанова Л.Н. ....   | 50, 124           |
| Слепухин П.А. ....    | 338                     | Степачёва А.А. ....   | 70                |
| Слепушкин В.В. ....   | 217, 316                | Степченков Д.В. ....  | 436               |
| Слепченко Г.Б. ....   | 261, 321, 322           | Стифатов Б.М. ....    | 316               |
| Слесарев А.И. ....    | 296                     | Стожко Н.Ю. ....      | 298               |
| Слизов Ю.Г. ....      | 378                     | Стопорев А.С. ....    | 142               |
| Словеснова Н.В. ....  | 558                     | Страшко А.Н. ....     | 278               |
| Слюндина М.С. ....    | 194                     | Стрелец Л.А. ....     | 142               |
| Смирнова В.Б. ....    | 363                     | Стрельник А.Д. ....   | 415               |
| Смирнова М.Ю. ....    | 559, 560                | Стригина В.А. ....    | 122               |
| Смирнова Н.С. ....    | 141                     | Субботин С.П. ....    | 143               |
| Смирнова Т.Д. ....    | 323                     | Судакова О.М. ....    | 163               |
| Смоликов М.Д. ....    | 65, 79, 151             | Сулима С.И. ....      | 130, 138          |
| С.Н., Хаджиев ....    | 53                      | Сулим Е.В. ....       | 436               |
| Собин Ф.В. ....       | 431                     | Сулименков И.В. ....  | 325, 379          |
| Соболева И.А. ....    | 254                     | Сульман М.Г. ....     | 70, 122, 150      |
| Сокол М.Я. ....       | 101                     | Сульман Э.М. ....     | 70, 122, 150, 528 |
| Соколова В.А. ....    | 197                     | Сумина Е.Г. ....      | 326               |
| Соколов В.Б. ....     | 583                     | Супранков К.А. ....   | 144               |
| Соколов В.Б. ....     | 503, 516, 618           | Сурсякова В.В. ....   | 222               |
| Соколов С.О. ....     | 398                     | Сутягин А.А. ....     | 327               |
| Солдатенко С.А. ....  | 317                     | Сухих А.С. ....       | 562               |

|                      |                    |                       |               |
|----------------------|--------------------|-----------------------|---------------|
| Суховерхов С.В. .... | 136                | Токмачёва Н.Ю. ....   | 119           |
| Сухоносова Е.В. .... | 588, 589           | Толкачева Л.Н. ....   | 526           |
| Сухоруков Г.Б. ....  | 565                | Толстикова Т.Г. ....  | 438, 533      |
| Сычик С.И. ....      | 246                | Толстых Д.А. ....     | 504           |
| <b>Т</b>             |                    | Томилова А.В. ....    | 275           |
| Табakov Я.И. ....    | 328                | Томилова И.К. ....    | 515           |
| Тавторкин А.Н. ....  | 42                 | Томилов Ю.В. ....     | 58            |
| Тазеева Э.Г. ....    | 87, 123            | Томина Н.Н. ....      | 74            |
| Таици М. ....        | 551                | Тонкушина М.О. ....   | 532           |
| Таланова И.О. ....   | 590                | Тополук Ю.А. ....     | 109           |
| Талина К.Ю. ....     | 589                | Топорова М.С. ....    | 568           |
| Танака К. ....       | 551                | Торосян С.А. ....     | 97, 458       |
| Таныкова Н.Г. ....   | 243                | Торховский В.Н. ....  | 156, 166, 167 |
| Тарабанько В.Е. .... | 81                 | Трапезников В.А. .... | 339           |
| Тарасенко М.Н. ....  | 512                | Трегубенко В.Ю. ....  | 146           |
| Тараскин В.В. ....   | 216                | Тренихин М.В. ....    | 56            |
| Тарасова Н.М. ....   | 563                | Третьякова Е.Е. ....  | 223           |
| Татарова Л.Е. ....   | 499                | Третьяк Д.А. ....     | 621           |
| Тafeенко В.А. ....   | 527                | Трибулович В.Г. ....  | 420           |
| Т.В., Киреева. ....  | 343                | Трофимова Т.П. ....   | 459           |
| Т.Г., Данилина. .... | 324                | Трофимчук С.Г. ....   | 490           |
| Т.Д., Смирнова. .... | 324                | Трохин В.Е. ....      | 329           |
| Телешев А.Т. ....    | 428, 564           | Трубачев А.В. ....    | 330           |
| Телин А.Г. ....      | 58                 | Трубачева Л.В. ....   | 330           |
| Темердашев А.З. .... | 350, 358, 360, 384 | Трутнева К.А. ....    | 556           |
| Темердашев З.А. .... | 371, 372, 383      | Трухин И.С. ....      | 136           |
| Темерев В.Л. ....    | 141                | Трынкина Л.В. ....    | 329           |
| Темнов В.В. ....     | 614                | Туктарова Р.А. ....   | 593, 600      |
| Теребова Н.С. ....   | 339                | Тулышева Е.А. ....    | 567           |
| Терехин А.В. ....    | 414                | Тумашов А.А. ....     | 331, 338, 498 |
| Терехов А.В. ....    | 57, 145            | Тураев Х.Х. ....      | 332           |
| Терехова Е.Н. ....   | 82                 | Туров Ю.П. ....       | 147           |
| Терехова И.В. ....   | 468, 620           | Турусова Е.В. ....    | 622           |
| Тимашев П.С. ....    | 73                 | Турутин Ю.А. ....     | 364           |
| Тимербаев А.Р. ....  | 527                | Тухбатуллин А.А. .... | 238           |
| Тимин А.С. ....      | 565                | Тыщенко В.А. ....     | 333           |
| Тимофеева Л.М. ....  | 556                | Тюкова В.С. ....      | 621           |
| Титаренко В.О. ....  | 383                | Тюрин В.Ю. ....       | 611, 623      |
| Титова А.В. ....     | 460                | <b>У</b>              |               |
| Титова А.Д. ....     | 355                | Угланова В.З. ....    | 326           |
| Титова Ю.А. ....     | 568                | Удоратина Е.В. ....   | 41            |
| Титорова В.Д. ....   | 384                | Удрас И.Е. ....       | 146           |
| Т.И., Фетисов. ....  | 611                | Уймин М.А. ....       | 517           |
| Тихомирова Н.Е. .... | 631                | Улитко М.В. ....      | 517, 532      |
| Тишков В.И. ....     | 437, 566           | Уломский Е.Н. ....    | 466, 550      |
| Токарева Е.В. ....   | 541                | Ульяновский Н.В. .... | 284, 307, 334 |

|                        |              |                         |                              |
|------------------------|--------------|-------------------------|------------------------------|
| Унгер А.Ф. ....        | 83           | Хайбрахманова Э.А. .... | 625                          |
| Унгер М.Ф. ....        | 83           | Хайруллина В.Р. ....    | 474                          |
| Унгер Ф.Г. ....        | 83, 612, 613 | Хайруллина Н.С. ....    | 525                          |
| Усманова Л.С. ....     | 473          | Хайруллин А.Р. ....     | 525                          |
| Утенкова Д.Б. ....     | 77           | Хайрутдинов Ф.Г. ....   | 525                          |
| Ушакова Ю.Н. ....      | 302          | Хамидуллина Р.Р. ....   | 245                          |
| Ущাপовский И.В. ....   | 528          | Хасанова К.М. ....      | 524                          |
| <b>Ф</b>               |              | Хасина Э.И. ....        | 489                          |
| Фабелинский Ю.И. ....  | 335          | Хатунцева Е.А. ....     | 408                          |
| Фабер А.А. ....        | 327          | Хацко С.Л. ....         | 524                          |
| Фадеева Д.А. ....      | 199          | Хачатрян Д.С. ....      | 531                          |
| Фалёв Д.И. ....        | 307          | Хевсокова М.В. ....     | 541                          |
| Фаткуллина Л.Д. ....   | 447          | Хижняк С.Д. ....        | 210                          |
| Фаттахова И.Я. ....    | 606          | Хлебников Н.А. ....     | 214                          |
| Фахретдинов П.С. ....  | 128          | Холодкова Е.М. ....     | 149                          |
| Федина Н.М. ....       | 236          | Хоменко Э.Н. ....       | 239                          |
| Федоров А.Л. ....      | 318          | Хонина Т.Г. ....        | 439, 498, 512, 573, 599      |
| Федорова О.В. ....     | 568          | Хохлова А.Ю. ....       | 591                          |
| Федорчук В.В. ....     | 437, 566     | Хохлов К.О. ....        | 224                          |
| Федорчук Е.А. ....     | 437          | Худошин А.Г. ....       | 440                          |
| Федотов В.В. ....      | 466          | Худяева И.С. ....       | 406                          |
| Федяева О.Н. ....      | 84, 101, 148 | Хурсан С.Л. ....        | 417                          |
| Феклистов Д.Ю. ....    | 286          | Хуршайнен Т.В. ....     | 41                           |
| Фетисов Т.И. ....      | 527, 611     | Хустенко Л.А. ....      | 183                          |
| Фещенко Ю.В. ....      | 85           | Хутин А.В. ....         | 223                          |
| Филатова Е.С. ....     | 568          | <b>Ц</b>                |                              |
| Филатова М.П. ....     | 556          | Царькова М.С. ....      | 258                          |
| Филимонов В.Н. ....    | 385, 386     | Цаур А.Г. ....          | 48                           |
| Филимонов Д.А. ....    | 423          | Цветков Ю.Е. ....       | 408                          |
| Филиппов В.П.а ....    | 286          | Цебрикова Г.С. ....     | 569                          |
| Филякова В.И. ....     | 239          | Цейтлер Т.А. ....       | 434, 491, 552, 571           |
| Финько А.В. ....       | 496          | Цивадзе А.Ю. ....       | 484, 569                     |
| Фомина А.А. ....       | 363          | Циуфен Ши ....          | 296                          |
| Фотеева Л.С. ....      | 527          | Цыпышева И.П. ....      | 417                          |
| Фризоргер В.К. ....    | 48           | Цыро Л.В. ....          | 83, 612, 613                 |
| Фролова Л.Л. ....      | 406          | Цырульников П.Г. ....   | 141                          |
| Фролова С.Ю. ....      | 531          | <b>Ч</b>                |                              |
| Фролова Т.С. ....      | 438          | Чалая О.Н. ....         | 160                          |
| <b>Х</b>               |              | Чалов К.В. ....         | 70, 150                      |
| Хабибуллина Г.Р. ....  | 624          | Чапленко А.А. ....      | 388                          |
| Хаблетдинова А.И. .... | 228          | Чапленко С.А. ....      | 387                          |
| Хаджиев С.Н. ....      | 66, 68       | Чарушин В.Н. ....       | 28, 224, 239, 331,           |
| Хажиева И.С. ....      | 524          |                         | 409, 453, 456, 506, 544, 568 |
| Хазанов В.А. ....      | 290          | Чаусов Ф.Ф. ....        | 339                          |
| Хазимуллина Ю.З. ....  | 474          | Чегодаева С.В. ....     | 233                          |

|                      |                                                              |                       |                         |
|----------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------|-------------------------|
| Челбина Ю.В. ....    | 81                                                           | Шапошников М.Н. ....  | 390                     |
| Челнокова И.А. ....  | 341, 342, 389                                                | Шарапова А.В. ....    | 529, 575                |
| Чепракова Е.М. ....  | 224                                                          | Шардаков Н.Т. ....    | 340                     |
| Черепанова К.С. .... | 596                                                          | Шарипов Г.Л. ....     | 238                     |
| Черепнев Г.В. ....   | 627                                                          | Шарнин В.А. ....      | 591                     |
| Черешнев В.А. ....   | 491                                                          | Шаулина Л.П. ....     | 391                     |
| Черкасова Т.А. ....  | 336                                                          | Шафигулина А.Д. ....  | 196                     |
| Черкасова Т.Г. ....  | 143                                                          | Шафран Т.А. ....      | 129                     |
| Черкасов Р.А. ....   | 604                                                          | Шашин М.С. ....       | 627                     |
| Черникова И.И. ....  | 227                                                          | Шашков А.Б. ....      | 204                     |
| Чернова Р.К. ....    | 609                                                          | Шевердов В.П. ....    | 628                     |
| Чернышева Е.А. ....  | 39                                                           | Шевцова Е.Ф. ....     | 481, 629                |
| Чернышова В.Н. ....  | 337                                                          | Шейкин Д.С. ....      | 578                     |
| Черняк Е.И. ....     | 630                                                          | Шестаков В.А. ....    | 142                     |
| Чесноков Н.В. ....   | 44                                                           | Шибитко А.О. ....     | 225                     |
| Чехонин В.П. ....    | 517                                                          | Шикина Н.В. ....      | 499                     |
| Чешкова Т.В. ....    | 115                                                          | Шилова А.В. ....      | 56, 343                 |
| Чиброва А.А. ....    | 264                                                          | Шилько Е.А. ....      | 372                     |
| Чибунова Е.С. ....   | 468                                                          | Шимановский Н.Л. .... | 538                     |
| Чижевская Е.В. ....  | 167                                                          | Шипилов А.И. ....     | 86                      |
| Чижов Д.Л. ....      | 318                                                          | Шипилов Д.А. ....     | 576                     |
| Чиковани К.Г. ....   | 493                                                          | Шипулин Г.А. ....     | 513                     |
| Числов М.В. ....     | 468                                                          | Широкова А.Г. ....    | 483, 557                |
| Чубарь Т.А. ....     | 437, 566                                                     | Ширяева Р.Н. ....     | 392                     |
| Чудакова М.В. ....   | 68                                                           | Ширяев В.А. ....      | 425                     |
| Чудинова Г.К. ....   | 352, 626                                                     | Шитикова О.В. ....    | 522                     |
| Чукичева И.Ю. ....   | 41, 406                                                      | Шишмаков А.Б. ....    | 574                     |
| Чулаков Е.Н. ....    | 338                                                          | Шкляев Ю.В. ....      | 338                     |
| Чулков В.Н. ....     | 75                                                           | Школьников А.С. ....  | 223                     |
| Чупахин О.Н. ....    | 558                                                          | Шкуратова И.А. ....   | 489                     |
| Чупахин О.Н. ....    | 28, 224, 409, 419, 434,<br>439, 453, 491, 543, 545, 552, 571 | Шкуренок Г.Ю. ....    | 47                      |
| Чурилов Г.Н. ....    | 249                                                          | Шкуренок В.А. ....    | 65, 151                 |
| Чурусова С.Г. ....   | 572                                                          | Шлеева М.О. ....      | 556                     |
| Чуфаров А.Ю. ....    | 483                                                          | Шляпин Д.А. ....      | 141                     |
| Чучкова Н.Н. ....    | 501                                                          | Шмендель Е.В. ....    | 577                     |
| <b>Ш</b>             |                                                              | Шпакова Н.А. ....     | 269                     |
| Шабанова И.Н. ....   | 339                                                          | Шпаковский Д.Б. ....  | 481, 539, 585, 607, 629 |
| Шавкунова А.Е. ....  | 340                                                          | Шпигун Л.К. ....      | 344                     |
| Шадрина Е.В. ....    | 439, 498, 573, 599                                           | Шпрах З.С. ....       | 523                     |
| Шайдарова Л.Г. ....  | 341, 342, 389                                                | Штыков С.Н. ....      | 226                     |
| Шалимова Е.Г. ....   | 367                                                          | Штырлин Н.В. ....     | 415                     |
| Шамгунов Т.Р. ....   | 156                                                          | Штырлин Ю.Г. ....     | 415                     |
| Шаповалова И.О. .... | 574                                                          | Шульгина Е.В. ....    | 260, 502                |
| Шаповал О.Г. ....    | 609                                                          | Шульгин Б.В. ....     | 296                     |
| Шапошник А.В. ....   | 317                                                          | Шульц Э.В. ....       | 387, 388                |
|                      |                                                              | Шумадалова А.В. ....  | 606                     |
|                      |                                                              | Шуняев К.Ю. ....      | 295                     |

- Шуняев К.Ю. .... 345
- Щ**
- Щегольков Е.В. .... 419
- Щепелина Е.Ю. .... 418
- Щербаков Д.Н. .... 567
- Щукина Е.П. .... 289
- Щур И.В. .... 239
- Эгамбердиева А.А. .... 296
- Эшкурбонов Ф.Б. .... 332
- Юнусов М.С. .... 522
- Юркштович Н.К. .... 619
- Юркштович Т.Л. .... 619
- Юсупов Р.А. .... 208, 209
- Юхвид В.И. .... 52
- Юшкова Т.А. .... 431
- Юшкова Ю.В. .... 630
- Я**
- Яблоков А.С. .... 448, 578
- Яблокова С.С. .... 151
- Яковенко Р.Е. .... 130, 138, 152
- Яковлев Д.С. .... 495
- Яковлев Р.Ю. .... 464, 579
- Яковщиц Ю.А. .... 519
- Якубенко Е.В. .... 227
- Якубенко Е.Е. .... 346
- Якубова С.Г. .... 87, 123, 153
- Якубов М.Р. .... 87, 123, 153
- Яналиева Л.Р. .... 580
- Янов В.В. .... 157
- Яновская С.С. .... 115
- Яркаева Ю.А. .... 228, 271
- Яркова Т.А. .... 168
- Ярыгина О.Н. .... 553
- Ячевский Д.С. .... 239
- Яшина Л.В. .... 206
- Яшина О.В. .... 66
- Яшин Н.В. .... 631
- Яшунский Д.В. .... 408
- А**
- Aghazadeh Tabrizi M. .... 396
- Al-GBURI A.S. .... 230
- A.N., Masliy .... 582
- Antony J. Williams .... 404
- Apyari V.V. .... 184
- Audran G. .... 412
- В**
- Baraldi P.G. .... 396
- Baraldi S. .... 396
- Bjij I. .... 413
- Blanchard P. .... 69
- Bosco L. .... 412
- Bravo-Sánchez L.R. .... 178
- Brémond P. .... 412
- Brios V. .... 69
- Büchel G.E. .... 442
- С**
- Carney B. .... 442
- Chandrasekhar D.B. .... 11
- Chang-Hsu Y. .... 11
- Cherqaoui D. .... 413
- Chikhacheva I.P. .... 570
- Cooks R.G. .... 8
- Corish J. .... 179
- Correia C.R.D. .... 397
- Cui H. .... 190
- Д**
- Daniel Lowe .... 404
- Dmitrienko S.G. .... 184
- Dong Shaojun .... 172
- Е**
- Elipilli S. .... 9
- Eppinger J. .... 442
- Ф**
- Fan M. .... 402
- Fateenkov V.N. .... 187
- Fitzpatrick D. .... 179
- Franconi J.-M. .... 412
- Г**
- Ganesh K.N. .... 9
- Goryacheva I.Yu. .... 180
- Grimm J. .... 442
- Н**
- Hdoufane I. .... 413
- Hosseini M.W. .... 10
- Hwu J.R. .... 11



|                       |     |                        |     |
|-----------------------|-----|------------------------|-----|
| <b>I</b>              |     |                        |     |
| Ivanov A.V. ....      | 184 | Rybalchenko I.V. ....  | 187 |
| <b>K</b>              |     | <b>S</b>               |     |
| Khokhlachev O.F. .... | 570 | Santer A.L. ....       | 231 |
| Koonjoo N. ....       | 412 | Santer J. ....         | 231 |
| Kovalenko E.A. ....   | 582 | Shaffer T.M. ....      | 442 |
| Kulkarni P. ....      | 9   | Shih Y.-C. ....        | 11  |
| <b>L</b>              |     | Shpigun O.A. ....      | 184 |
| LAI Jianping. ....    | 191 | Shu J.N. ....          | 190 |
| Lamonier C. ....      | 69  | Shumova T.B. ....      | 570 |
| Lancelot C. ....      | 69  | Shvedene N.V. ....     | 184 |
| Li G.X. ....          | 190 | Swain S.P. ....        | 11  |
| Lindhorst T.K. ....   | 12  | <b>T</b>               |     |
| Li Q. ....            | 190 | Tang ....              | 442 |
| Liu D.Q. ....         | 190 | Tebello Nyokong ....   | 16  |
| Liu X.Y. ....         | 190 | Tetko I.V. ....        | 404 |
| <b>M</b>              |     | Thiaudière E. ....     | 412 |
| Ma D. ....            | 402 | Tropsha A. ....        | 17  |
| Marque S.R.A. ....    | 412 | Tsay S.-C. ....        | 11  |
| Masliy A.N. ....      | 582 | Tsizin G.I. ....       | 184 |
| Massot P. ....        | 412 | <b>V</b>               |     |
| Mellet P. ....        | 412 | Vera-Cabezas L.M. .... | 178 |
| Miller J.S. ....      | 13  | <b>W</b>               |     |
| Morosanova E.I. ....  | 184 | Wang E. ....           | 173 |
| <b>N</b>              |     | Worsfold P.J. ....     | 18  |
| NIU Wenxin ....       | 191 | <b>X</b>               |     |
| <b>P</b>              |     | Xia S. ....            | 402 |
| Parzy E. ....         | 412 | XU Guobao ....         | 191 |
| Pashkina E.A. ....    | 582 | <b>Y</b>               |     |
| Patchev V.K. ....     | 403 | Yang X. ....           | 192 |
| Payen E. ....         | 69  | <b>Z</b>               |     |
| Pletnev I.V. ....     | 184 | Zeglis B.M. ....       | 442 |
| <b>R</b>              |     | ZHANG Ling ....        | 191 |
| Reiner T. ....        | 442 | Zhou Qi-F. ....        | 19  |
| Richardson R.J. ....  | 419 | Zhou W. ....           | 402 |
| Romagnoli R. ....     | 396 | Zolotov Yu.A. ....     | 184 |



# **ПАРТНЁРЫ И СПОНСОРЫ**



**ИСКУССТВО  
НАУКА И СПОРТ**

## **БЛАГОТВОРИТЕЛЬНЫЙ ФОНД «ИСКУССТВО, НАУКА И СПОРТ»**

Благотворительный фонд «Искусство, наука и спорт» основан российским предпринимателем и меценатом Алишером Усмановым с целью оказания помощи в организации общественно значимых мероприятий в области искусства, культуры и спорта, а также реализации научно-образовательных и социальных проектов на территории Российской Федерации.

**Благотворительная деятельность Фонда «Искусство, наука и спорт» направлена на поддержку проектов в следующих сферах:**

### **Культура и искусство**

Сохранение и приумножение культурного наследия России — одна из приоритетных задач Фонда. «Искусство, наука и спорт» осуществляет всестороннюю поддержку деятелей культуры и иницируемых ими мероприятий в области архитектуры, живописи, музыки, литературы и других видов искусства. Многие из проектов, реализованных при содействии Фонда «Искусство, наука и спорт» и личном участии Алишера Усманова, стали знаковыми событиями в культурной жизни страны.

### **Наука и образование**

«Искусство, наука и спорт» поддерживает проекты по обмену опытом и мнениями между специалистами различных отраслей науки — форумы, конференции, фестивали и другие современные площадки для профессиональных дискуссий. Помощь также оказывается образовательным учреждениям всех уровней, включая высшие учебные заведения.

### **Спорт**

Стремясь сделать вклад в развитие и популяризацию спорта в России, Фонд поддерживает спортивные клубы и федерации, содействует в организации и проведении профессиональных и любительских соревнований, поощряет молодых спортсменов, принимает участие в программах, направленных на пропаганду здорового образа жизни и физической культуры.

### **Социальная сфера**

Благотворительный фонд «Искусство, наука и спорт» организует и поддерживает мероприятия по развитию инфраструктуры объектов здравоохранения и социального обслуживания. Под патронажем Фонда находится ряд детских домов, школ-интернатов и других учреждений для детей-сирот и детей, оставшихся без попечения родителей. Серьезное внимание уделяется учреждениям, воспитывающим тяжелобольных детей и детей с ограниченными возможностями.

**СОСПП**Свердловский областной  
Союз промышленников  
и предпринимателей

## СВЕРДЛОВСКИЙ ОБЛАСТНОЙ СОЮЗ ПРОМЫШЛЕННИКОВ И ПРЕДПРИНИМАТЕЛЕЙ



Пумпянский  
Дмитрий Александрович,  
Президент СОСПП

Свердловский областной Союз промышленников и предпринимателей (СОСПП) - крупнейшее и наиболее влиятельное бизнес-объединение Свердловской области, в состав которого входит большинство крупных и средних предприятий, работающих на территории Свердловской области, 15 отраслевых союзов. Совокупный объем производства на предприятиях, входящих в Союз, - около 70 процентов от общепромышленного производства региона. СОСПП представляет весь спектр уральской экономики, но его основу составляют гиганты отечественной черной и цветной металлургии, химической промышленности, машиностроения, оборонно-промышленного комплекса. Для оперативного решения вопросов в Свердловской области действуют 6 территориальных объединений и 38 филиалов СОСПП. В состав Президиума и Совета Союза входят наиболее авторитетные предприниматели региона. Являясь представителем Российского союза промышленников и предпринимателей в регионе, Союз имеет возможность оказывать влияние на федеральную повестку взаимоотношений власти и бизнеса.

Отстаивание консолидированной позиции предпринимательского сообщества, выстраивание конструктивных взаимоотношений с органами власти – одна из главных задач деятельности СОСПП.

Союз предлагает и лоббирует совершенствование действующих и запуск новых инструментов поддержки бизнеса, наполнение их финансовыми ресурсами. Так, в регионе были разработаны программы «Развитие промышленности и науки на территории Свердловской области до 2020 года» и «Повышение инвестиционной привлекательности Свердловской области до 2020 года».



Образование как получение знаний, компетенций и навыков, востребованных на рынке труда, - общая цель и системы образования, и профессионального сообщества, и власти. При активном участии СОСПП разработана Комплексная государственная программа «Уральская инженерная школа», получившая поддержку Президента России. Союз активно поддерживает проведение чемпионата рабочих профессий по мировому стандарту WorldSkills.

СОСПП – инициатор и ответственный исполнитель по пилотному проекту развития системы профессиональных квалификаций в Свердловской области.

Ежегодно, начиная с 2011 года, Свердловский областной Союз промышленников и предпринимателей проводит благотворительную акцию «Екатерининская ассамблея». Средства, полученные в ходе мероприятия, перечисляются благополучателю на реализацию проекта, отбор которого ежегодно проводит экспертная группа и члены Президиума Совета СОСПП.

Телефон: +7 (343) 371-29-25, 371-28-85

Факс: +7 (343) 371-05-62

E-mail: [sospp@sospp.ru](mailto:sospp@sospp.ru)

[www.sospp.ru](http://www.sospp.ru)



**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА ВЕЛИКОГО** был основан в начале 1899 г. Возникнув на гребне хозяйственных и культурных успехов России на рубеже XIX-XX вв., он сам становится вскоре одним из факторов дальнейшего успешного развития страны. Полвека спустя институт получит оценку не только как знаменитое высшее учебное заведение, но и как „крупное достижение русской культуры" начала XX в.

Сегодня Политехнический университет стремится с максимальной ответственностью реализовывать государственную политику в сфере высшего образования. Одно из направлений этой политики – создание новой экономики: экономики знаний, лидерства и инноваций. И ключевым звеном здесь становятся высококвалифицированные инженерные кадры, владеющие передовыми мировыми технологиями, способные решать новые комплексные задачи промышленности и готовые вывести российскую экономику на новый уровень развития.

Технологические потребности инновационной экономики знаний требуют инженерно-технических кадров нового поколения, которые владеют широким спектром ключевых компетенций. Понимая это, Политехнический университет ставит перед собой задачу подготовки специалистов с системным и глобальным мышлением; обладающих как специализированными, так и меж-, мульти-, транснациональными знаниями, умениями и навыками; готовых к постоянному обучению и самосовершенствованию.

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого – крупнейший технический вуз страны с исторически сложившимися сильнейшими научными школами, имеющий неоспоримые результаты и достижения в научной, образовательной и инновационной деятельности. Основываясь на ключевых мировых тенденциях развития сферы исследований, разработок, технологий и образования, СПбПУ к 2020 году стремится войти в сотню лучших университетов, встав в один ряд с лидерами на мировой образовательной арене. Именно эту задачу ставит масштабная государственная Программа «5-100-2020».

Стратегической целью СПбПУ является модернизация и развитие вуза как глобально конкурентоспособного научно-образовательного центра, интегрирующего мультидисциплинарные научные исследования и технологии мирового уровня и входящего в число ведущих мировых университетов.

Политехнический университет видит свою миссию как в обеспечении собственной конкурентоспособности на внутреннем и внешнем рынках образовательных услуг, так и в том, чтобы стать надежным партнером государства в наращивании экономической мощи и международного влияния России: обеспечить опережающую подготовку кадров нового поколения и технологическую модернизацию системообразующих отраслей промышленности на основе применения мультидисциплинарных знаний и передовых надотраслевых технологий.

Распоряжением Правительства Российской Федерации от 20 мая 2010 года № 812-р

в отношении СПбПУ установлена категория «Национальный исследовательский университет», что явилось признанием его роли и возможностей как в области подготовки кадров, так и в области научных исследований и разработок.

195251, Санкт-Петербург, Политехническая, 29.

+7 (812) 552 60 80

[www.spbstu.ru](http://www.spbstu.ru)



**КОМПАНИЯ НИКА-ПЕТРОТЭК** в настоящее время активно развивается на рынке услуг по интенсификации нефтедобычи, имея в своем составе промышленные площадки по производству современных керамических расклинвателей (пропантов) и химреагентов, а также развитую научно-техническую базу.

**Производство химических реагентов.**

Технопарк «Камбарка», Удмуртская Республика

На базе технопарка «Камбарка», расположенного в Удмуртской Республике, налажено производство химических реагентов для интенсификации нефтедобычи, нефтепромысла, бурения и транспортировки нефтепродуктов. При производстве химических реагентов компания Ника-Петротэк проводит как внутренний контроль качества на всех этапах производства, так и независимую оценку для получения отраслевых сертификатов и разрешений.

**Производство пропанта.**

Площадка Семилукского огнеупорного завода, Воронежская область

Сегодня компания Ника-Петротэк владеет производственными мощностями Семилукского огнеупорного завода, на которых осуществляется выпуск пропанта, как основного элемента процесса гидроразрыва пласта. Крепкие традиции огнеупорного производства, а также сотрудничество с Российской Академией Наук, помноженные на модернизированное оборудование обеспечивают необходимую технологическую базу для производства пропанта – современного керамического расклинвателя. Высокотехнологичное оборудование позволяет выпускать широкую линейку пропантов для любых геологических условий интенсификации нефтедобычи, включая месторождения России, Ближнего Востока, Латинской Америки и стран Африки.

**Научно-техническое подразделение. Екатеринбург**

Для осуществления комплексного сервиса компания Ника-Петротэк имеет в своем составе научно-техническое подразделение, которое занимается сбором и анализом эксплуатационных характеристик фонда скважин для формирования уникального подхода к их обработке. Наши специалисты способны разработать и реализовать технологический процесс интенсификации под геологические условия любой сложности. Наша команда регулярно участвует в отраслевых конференциях, включая ведущее международное сообщество инженеров-нефтяников SPE. Мы создали и запатентовали разработки химических систем и методики тестирования, включая оценку качества пропантов. Кроме того, в нашем распоряжении имеется обширная патентная база по всем группам продуктов. Научно-исследовательская деятельность Ника-Петротэк ведется совместно со специалистами Российской Академии Наук, при активном их участии.

620075, Екатеринбург, ул. Толмачева, д. 22 оф.5  
тел. +7 (343) 287 49 40; +7 920 222 22 04  
[nikapetrotech.com](http://nikapetrotech.com)

# SIBUR

**СИБУР** является крупнейшей в России интегрированной газоперерабатывающей и нефтехимической компанией. Мы строим сильный, конкурентоспособный на мировом рынке и устойчивый бизнес с уникальными преимуществами и возможностями для обеспечения прибыльного роста.

Группа владеет и управляет самой широкой в России комплексной инфраструктурой по переработке и транспортировке ПНГ и ШФЛУ, расположенной преимущественно в Западной Сибири – крупнейшем российском нефтегазодобывающем регионе. Эта инфраструктура включает в себя восемь из девяти действующих газоперерабатывающих заводов в Западной Сибири, пять компрессорных станций и три газофракционирующие установки.

В нефтехимическом сегменте СИБУРу принадлежат три установки пиролиза, одна установка дегидрирования пропана, два завода по производству базовых полимеров, выпускающих полиэтилен и полипропилен, три завода по производству синтетических каучуков, выпускающих базовые и специальные каучуки и термоэластопласты, и 13 предприятий, производящих широкий ассортимент полуфабрикатов, пластиков и продуктов органического синтеза, в том числе полиэтилентерефталат, гликоли, спирты, БОПП-пленки, вспенивающийся полистирол и акрилаты.

СИБУР выпускает продукты на 26 производственных площадках, клиентский портфель Компании включал более 1 400 крупных потребителей в топливно-энергетическом комплексе, автомобилестроении, строительстве, потребительском секторе, химической и других отраслях примерно в 75 странах мира, общая численность сотрудников Группы превышает 27 тыс. человек.

[www.sibur.ru](http://www.sibur.ru)



**Alfa Aesar®**

**ALFA AESAR** – ведущий поставщик продуктов тонкого органического синтеза для научных исследований. Компания Alfa Aesar – ныне – часть компании Thermo Fisher Scientific – является ведущим производителем и поставщиком химических веществ, металлов и продуктов биохимии, предназначенных для исследований и научных разработок.

Мы предлагаем более 46 000 товаров на складе, в размерах от граммовых количеств каталожных продуктов до сотен килограмм и тоновых количеств. Поскольку мы также имеем возможности наработки более специализированных соединений, вам не потребуется искать дополнительного поставщика пакета требуемых химических соединений, металлов и материалов для научных исследований.

**Наша линейка продуктов включает в себя:** неорганику, органику, металлоорганические соединения, чистые металлы и элементы, драгоценные соединения металлов и катализаторы, биохимические продукты, топливные элементы, наноматериалы, редкоземельные металлы и соединения, аналитические продукты, некоторое лабораторное оборудование

Наш ассортимент включает в себя более 5000 биохимических продуктов. Это обеспечивает полный выбор для всех ваших потребностей в области исследований.

Наш постоянно растущий ассортимент продукции предназначен для биотехнологических исследований, включающих в себя области геномики, протеомики, иммунологии, клеточной и молекулярной биологии и исследований сосудистой системы.

Alfa Aesar – надежная компания, ориентированная на клиентов. Качество продукции имеет первостепенное значение, но имеющийся опыт в наработке продуктов – это еще не все. Такие факторы, как наличие продукта, упаковки и скорости доставки столь же важны для удовлетворения ваших потребностей. Зачастую это превосходит ваши ожидания. Осуществляемый нами контроль качества гарантирует высокий уровень сервиса и постоянное стремление к усовершенствованию. Мы предоставляем клиентам непревзойденный уровень сервиса, доставляя за один день продукты из каталога, имеющиеся в наличии на складе, а также благодаря дружелюбному и квалифицированному персоналу.

[www.reakor.ru](http://www.reakor.ru)





Милёхин Юрий Михайлович,  
генеральный директор, доктор технических наук,  
профессор, член-корреспондент РАН, академик  
РАРАН, лауреат Государственных премий СССР и РФ,  
лауреат премии Правительства РФ



**ФГУП «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР ДВОЙНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ «СОЮЗ»** - головное предприятие оборонно-промышленного комплекса страны, специализирующееся на разработке и производстве твердых ракетных топлив, твердотопливных зарядов, корпусов ракетных двигателей из полимерных композиционных материалов, энергетических установок на их основе для ракетных комплексов различного назначения, космических систем, установок на новых физических принципах, а также создании высокоэффективных технологий двойного назначения.

Предприятие основано в октябре 1947 года на базе опытно-исследовательского завода 512, производившего в годы Великой Отечественной войны пороховые заряды для легендарных «Катюш».

ФГУП «ФЦДТ «Союз» создано и внедрено более 90 номенклатур высокоэффективных твердых ракетных топлив, более 1400 прогрессивных технологических процессов, высокопроизводительных аппаратов, оборудования и автоматизированных систем управления для заводов отрасли. На основе разработанных ФГУП ФЦДТ «Союз» технологических процессов и оборудования построено большинство заводов страны по производству твердых ракетных топлив.

ФГУП «ФЦДТ «Союз» разработано и сдано в эксплуатацию свыше 500 номенклатур твердотопливных зарядов ракетных и артиллерийских систем мирового уровня для вооружения всех родов войск и видов Вооруженных Сил.

Продукция предприятия поставляется на российский и мировой рынки.

За достигнутые высокие результаты более 200 сотрудников предприятия удостоены высших премий страны – Ленинской, Государственной, премий Правительства; свыше 1000 сотрудников награждены орденами и медалями. Работниками предприятия получено более 1000 дипломов и медалей отечественных и международных выставок.

140090, г. Дзержинский Московской области, ул. Академика Жукова, д. 42  
+7 (495) 551-72-97, [www.fcdt.ru](http://www.fcdt.ru)



**ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ (ОИЯИ)** – международная межправительственная организация, всемирно известный научный центр, являющий собой уникальный пример успешной интеграции фундаментальных теоретических и экспериментальных исследований с разработкой и применением новейших технологий и университетским образованием. Рейтинг ОИЯИ в мировом научном сообществе очень высок. Членами ОИЯИ сегодня являются 18 государств. На правительственном уровне заключены Соглашения о сотрудничестве Института с шестью странами.

Основные направления теоретических и экспериментальных исследований в ОИЯИ: физика элементарных частиц, ядерная физика и физика конденсированных сред. В составе ОИЯИ семь лабораторий, каждая из которых по масштабам исследований сопоставима с большим академическим институтом. Штат ОИЯИ насчитывает около 4500 человек, из них более 1200 – научные сотрудники, в том числе действительные члены и члены-корреспонденты национальных академий наук, более 260 докторов и 570 кандидатов наук, около 2000 – инженерно-технический персонал.

На долю ОИЯИ приходится более 40 открытий в области ядерной физики. В свете последних достижений Института особого упоминания заслуживает программа исследований сверхтяжелых элементов. Признанием выдающегося вклада, ученых Института в современную физику и химию стало решение Международного союза чистой и прикладной химии о присвоении 105-му элементу Периодической системы элементов Д.И. Менделеева названия дубний и 114-му элементу названия флеровий, в честь Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ и ее основателя академика Г.Н. Флерова. За последние 16 лет учеными Дубны впервые в мире были синтезированы сверхтяжелые элементы с порядковыми номерами 114, 115, 116, 117 и 118. Эти важные открытия увенчали многолетние усилия ученых разных стран по поиску «острова стабильности» сверхтяжелых ядер.

141980, Московская обл., г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, 6  
+7 (49621) 6-50-59, [www.jinr.ru](http://www.jinr.ru)

**INTERTECH Corporation**

- инновационное оборудование
- своевременная поставка
- сервисная и методическая поддержка
- обучение пользователей
- демонстрационная лаборатория
- горячая линия 8 800 2004225

**Thermo**  
SCIENTIFIC



**Московское представительство  
«ИНТЕРТЕК ТРЕЙДИНГ КОРПОРЕЙШН»**

**Адрес:** 119333, г. Москва, Ленинский пр-т., д. 55/1, стр. 2  
**Тел.:** +7 (495) 232-42-25

[info@intertech-corp.ru](mailto:info@intertech-corp.ru)

INTERTECH Corporation более 25 лет поставляет аналитическое оборудование для научных и производственных лабораторий, обеспечивает своевременную поставку, запуск, обучение и поддержку пользователей оборудования.

Поставляемое оборудование производится лидирующими на аналитическом рынке компаниями Thermo Fisher Scientific, TA Instruments и включает новейшие приборы для молекулярного анализа: ИК-Фурье и КР спектрометры и микроскопы, компактные ЯМР спектрометры, УФ-Вид и нано УФ-Вид спектрофотометры; приборы для термического анализа и реологии, дилатометры; приборы для элементного анализа: атомно-абсорбционные спектрометры, ИСП-АЭС и ИСП-МС; приборы для исследования наноструктур: РФЭС, АСМ, профилометры.

*Современное аналитическое оборудование для исследовательских лабораторий и промышленных предприятий от ведущих производителей*

[www.intertech-corp.ru](http://www.intertech-corp.ru)



**SPECTRO TECHNICAL SERVICES** более 25 лет специализируется на поставке и техническом обслуживании оборудования для контроля качества продукции и технологий. **Мы предлагаем оборудование для исследования элементного состава материалов от ведущих мировых производителей:**

- SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Германия (спектральный анализ

элементного состава материалов – искровые, ИСП, РФА; стационарные, мобильные спектрометры)

- ELTRA GmbH, Германия (анализаторы газообразующих примесей в твердых и жидких материалах)

- SPECTRUMA Analytic GmbH, Германия (спектральный анализ элементного состава покрытий и поверхностей – спектрометры тлеющего разряда)

**Также мы предлагаем оборудование для решения следующих задач:**

- Определения параметров рабочих масел и жидкостей (SPECTRO Scientific, США)
- Бесконтактного измерения температуры и экологического мониторинга (LAND, Англия)
- Анализа частиц материалов по размерам и форме (SYMPATEC, Германия)
- Автоматизации производственного процесса и подготовки проб перед анализом (FLSmidth, Herzog)
- Лабораторных и промышленных задач, решаемых с помощью печей, термообработки материалов (LINN High Therm, IPSEN).

Наши сервисные центры в Екатеринбурге и Москве имеют все возможности для своевременного комплексного технического обслуживания оборудования, поставляемого на территорию России и в страны СНГ и методической поддержки пользователей. Мы регулярно проводим учебные курсы (на основании лицензии на проведение образовательной деятельности), направленные на повышение квалификации и подготовку кадров заводских лабораторий и производства.

SPECTRO Technical Services - спектр лучших решений для лабораторий и производства - от мобильных до полностью автоматизированных систем!

**620062 Екатеринбург, ул. Гагарина, д. 14, оф. 616**

**+7 (343) 365-59-48, 376-25-08**

**+7 (343) 365-59-48 (факс)**

**[ural@spectro-ts.com](mailto:ural@spectro-ts.com)**



**КОМПАНИЯ «НЕОЛАБ»** работает на отечественном рынке аналитического и лабораторного оборудования с 1962 г. В нашей производственной программе продукция ведущих мировых производителей: газовые хроматографы, масс-спектральные анализаторы SIFT, спектрометры, CHNS/O-элементные анализаторы, анализаторы азота по методу Дюма, анализаторы Общего Углерода в воде, поляриметры, рефрактометры, плотномеры, оборудование для контроля качества воды, пищевых продуктов и напитков, почвы, кормов, растительного сырья и др., полная гамма приборов для контроля качества нефтепродуктов, исследования керна и пластовых флюидов, общелабораторное оборудование и лабораторная мебель.

Мы обеспечиваем установку и ввод поставляемого оборудования в эксплуатацию, обучение персонала, гарантийное и послегарантийное обслуживание, методическую поддержку.

119034, Москва,  
Еропкинский переулок, д. 16  
тел. (495) 648-60-80  
факс (495) 646-61-81  
[www.neolabllc.ru](http://www.neolabllc.ru)



**РЕАТОРГ** – быстрорастущая, клиентоориентированная компания, имеющая обширный опыт и компетенции в проектировании химических и фармацевтических предприятий, их оснащении оборудованием европейских и азиатских производителей, сырьем, предлагающая Заказчикам комплексные решения с учетом всех предъявляемых требований и бюджетных ограничений, гарантируя при этом качество и надежность. Постоянная работа компании по расширению ассортимента оборудования, расходных материалов, аксессуаров и сырья призвана защитить инвестиции заказчиков и обеспечить максимальную экономическую эффективность.

Сотрудники компании «РЕАТОРГ» - это высококвалифицированные специалисты, имеющие соответствующее образование и многолетний опыт работы на действующих химических производствах. В 2015 году компания «РЕАТОРГ» получила сертификат соответствия ISO 9001:2011 (ISO 9001:2008) и Свидетельство СРО.

Москва, Гамсоновский переулок, д.2  
+7 (495) 966 3140, 8 (800) 775 3211  
[www.reatorg.ru](http://www.reatorg.ru)

**АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ЕКАТЕРИНБУРГСКИЙ ЗАВОД ПО ОБРАБОТКЕ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ»**, входящее в Группу компаний «Ренова», оказывает полный комплекс работ по аффинажу, переработке и изготовлению промышленных изделий из золота, серебра и металлов платиновой группы.

АО «ЕЗ ОЦМ» является старейшим предприятием российской отрасли драгоценных металлов, заложившим основы отечественного аффинажного производства. Екатеринбургский аффинажный завод (исторически первое название предприятия) был запущен в эксплуатацию еще 23 октября 1916 года и первым в России начал изготавливать технические изделия из драгоценных металлов. Эта же дата является датой начала

Среди постоянных партнеров АО «ЕЗ ОЦМ» – 1200 крупных предприятий России и Зарубежья. Номенклатура продукции насчитывает более 300 000 видов изделий из драгоценных металлов и сплавов производственного назначения. Предприятие активно предлагает своим клиентам на российском и зарубежных рынках новые изделия, основанные на современных научно-технических разработках, и удовлетворяющие их постоянно растущим потребностям в качественной продукции.

**Гарантия качества нашей продукции это:**

- Сертификат TÜV CERT Rheinland соответствия системы менеджмента качества международному стандарту ISO 9001:2008.

- Статус "Good Delivery" ("Надежная поставка") выпускаемых слитков золота и серебра, подтверждается Лондонской ассоциацией участников рынка драгоценных металлов (LBMA) с 1999 года.

- Сертификаты Good Delivery Лондонского рынка платины и палладия (LPPM), подтверждается с 1999 года

Основная продукция:

- Банковские и мерные слитки из золота, серебра и металлов платиновой группы
- Аноды из благородных металлов
- Порошки и химические соединения платиновых металлов
- Сетки катализаторные
- Мишени серебряные
- Тигли промышленные
- Посуда лабораторная из благородных металлов
- Аппараты стеклоплавильные и фильерные питатели
- Мишени из драгоценных металлов
- Прокат
- Проволока, в т.ч. термоэлектродная проволока
- Припой
- Стоматологические изделия



Акционерное общество  
Екатеринбургский завод  
по обработке цветных металлов

624097, Свердловская обл.,  
г. В-Пышма, пр. Успенский, 131  
Телефон: (343) 311-46-00, [www.ezocm.ru](http://www.ezocm.ru)



**ООО «ФИЗЛАБПРИБОР»** предлагает импортное оборудование и материалы для лабораторий и центров контроля качества, реagenты для анализа и сырье для синтеза субстанций. Мы представляем в России компании YMC, VICI (Valco Instruments), Bio-Lab, TCI, Tosoh, Zellwerk, Reaction Engineering, Peak Biotech.

Наша Компания, ФИЗЛАБПРИБОР, работает с 2006 года на российском рынке, головной офис располагается в Москве.

**Наши возможности:**

- Техническая поддержка и послепродажный сервис поставленного оборудования проводится с помощью собственной сервисной службы.
- Кроме обычной доставки, осуществляется срочная доставка из Европы – товар доставляется до склада заказчика в течение 1 - 2 недель.
- Для грузов, где требуются специальные условия транспортировки, мы делаем доставку в условиях «холодовой цепи», на условиях от «двери до двери», с предоставлением распечатки температурной кривой.

**Помимо поставок оборудования, сырья и расходных материалов, мы также предлагаем:**

- консультации и помощь в разработке методов,
- подбор оборудования для экспресс-контроля сырья.
- проведение обучающих семинаров по поставляемой продукции.
- обучение специалистов от наших покупателей на производствах наших партнеров.

[www.fizlabpribor.ru](http://www.fizlabpribor.ru)



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «**Уральский государственный медицинский университет**» Министерства здравоохранения Российской Федерации

**Ректор** - Сергей Михайлович Кутепов, доктор медицинских наук, профессор, Заслуженный врач России.

**От медицинского факультета к медицинскому университету.** Свердловский государственный медицинский институт основан Постановлением СНК РСФСР от 10 июля 1930 г. На сегодняшний день Уральский государственный медицинский университет (УГМУ) 85 лет успешно работает как мощный и влиятельный в регионе образовательный, научный и методический центр. УГМУ по праву считается ведущим высшим учебным заведением медицинского профиля, занимающим почетное место в десятке лучших медицинских вузов страны, по рейтингу Эксперт РА (2016) входит в Топ-100 лучших университетов России. Кадровый потенциал практического здравоохранения Екатеринбурга, Свердловской области практически полностью сформирован выпускниками УГМУ, весомый вклад внесен в подготовку врачебных кадров для Уральского региона в целом.

**Образование через всю жизнь.** В настоящее время в УГМУ реализуются образовательные программы специалитета по направлениям - Лечебное дело, Педиатрия, Стоматология, Медико-профилактическое дело, Фармация, Клиническая психология; бакалавриата - Социальная работа, Сестринское дело; магистратуры - Общественное здравоохранение. Сформировалась преемственность образовательных программ подготовки кадров высшей квалификации по специальностям интернатуры (31 специальность), ординатуры (61 специальность), аспирантуры (42 специальности). По 30 специальностям осуществляется профессиональная переподготовка и усовершенствование врачей. В университете ежегодно учатся более 4,5 тысяч студентов, на факультете повышения квалификации - более 5 тысяч врачей.

**Ученые УГМУ – здравоохранению Урала.** Оглядываясь назад и сберегая традиции, вуз устремлен в будущее, ориентируется на лучшие мировые практики, внедряя инновационные технологии обучения, совершенствуя научный поиск, что позволяет уверенно достигать высокой цели: *«Во благо здоровья уральцев – изучать, исцелять, воспитывать!»*.

г. Екатеринбург, ул. Репина, д.3, (343) 214-86-71, [www.usma.ru](http://www.usma.ru)



**ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ (ВолГТУ)** – ведущий вуз Поволжья, крупный научный центр Юга России, входящий в число лидеров технических вузов страны.

В структуре университета – восемь факультетов очного обучения, три – очно-заочного и заочного обучения, факультет подготовки иностранных специалистов и факультеты довузовской подготовки и послевузовского образования. В состав ВолГТУ также входят три филиала: Волжский политехнический институт (ВПИ), Камышинский технологический институт (КТИ) и Волжский научно-технический комплекс (ВНТК), наукоемкая продукция которого востребована предприятиями оборонной, атомной, авиационной, металлургической, химической и других отраслей промышленности, отдельные виды которой поставляются за рубеж.



Сегодня Волгоградский государственный технический университет отмечает свое 85-летие и продолжает решать свою главную задачу – подготовку высококвалифицированных инженерных кадров для машиностроения, химической и нефтехимической промышленности, металлообработки, автомобильного хозяйства, оборонной промышленности и других ведущих отраслей экономики страны, внося весомый вклад в дело укрепления ее могущества.

400005, Волгоград, пр. им. Ленина, 28  
Тел.: (8442) 23-00-76  
[www.vstu.ru](http://www.vstu.ru)

**УРАЛМЕХАНОБР**

**«УРАЛМЕХАНОБР»** – это комплексный научно-исследовательский и проектный институт в области горного дела, обогащения, металлургии, химии и стандартизации, основанный в 1929 г. С 2000 г. ОАО «Уралмеханобр» является частью структуры Уральской горно-металлургической компании ООО «УГМК-Холдинг». Мы объединяем опыт проектирования всех предприятий холдинга.

В сферу деятельности ОАО «Уралмеханобр» входят следующие направления:

- Разработка технологий в области обогащения, горного дела и металлургии;
- Комплексное проектирование строительства и реконструкции обогатительных, горных, металлургических и химических предприятий;
- Выполнение научно-исследовательских работ прикладного характера;
- Аналитический контроль и изучение вещественного состава минерального сырья.
- Комплексные инженеринговые услуги на всех стадиях инвестиционного проекта;
- Адаптация технической документации под требования законодательств РФ, Казахстана, Узбекистана и др. стран-членов СНГ для реализации инвестпроектов на территории данных государств.

Нашими заказчиками являются ведущие системообразующие компании России и зарубежья. ОАО «Уралмеханобр» выполняет работы по проектированию и ведет научно-исследовательскую деятельность для металлургических, горных и обогатительных предприятий 23 субъектов РФ, а также компаний Китая, стран СНГ, Ирана, Австралии, Африки и т.д.

ОАО «Уралмеханобр» в своей деятельности сочетает славные традиции советской инженерной школы и прогрессивные мировые тенденции в области горнодобывающей и химико-металлургической промышленности, что гарантирует качество выполнения поставленных перед нами задач для достижения Ваших целей.

**620144, Екатеринбург, ул. Хохрякова, 87  
+7 (343) 344-27-42, [www.umbrr.ru](http://www.umbrr.ru)**

**Уральский Банк**  
реконструкции и развития

**УРАЛЬСКИЙ БАНК РЕКОНСТРУКЦИИ И РАЗВИТИЯ (УБРиР)** – один из крупнейших универсальных банков страны, основан в 1990 г. Лидер банковской отрасли Свердловской области, занимает 1 место по активам и средствам частных клиентов среди банков Урала и Западной Сибири и 55 место – в рейтинге надежности банков журнала Forbes. Входит в ТОП-10 среди крупнейших российских банков по приросту вкладов с начала 2015 года.

Сеть банка насчитывает около 1500 точек обслуживания клиентов – собственных отделений, банкоматов и терминалов.

УБРиР имеет аккредитацию государственного Агентства по страхованию вкладов (АСВ) на выплаты вкладчикам банков, в отношении которых произошел страховой случай. В октябре 2015 года банк выбран АСВ в качестве инвестора для финансового оздоровления ВУЗ-банка, в ноябре 2015 года УБРиР приобрел 99,99% акций ВУЗ-банка.

Банк включен в составленный ЦБ РФ список российских банков, где негосударственные пенсионные фонды по закону могут размещать пенсионные накопления, а также в список 52 российских банков, в которых по закону могут обслуживаться счета жилищно-коммунальных хозяйств.

УБРиР – социально-ответственный банк, входит в ТОП-15 российских банков по расходам на благотворительность, он занимает 12 место по соотношению благотворительных затрат и прибыли (исследование журнала «Банковское обозрение» по итогам 2014 года). В 2008 году УБРиР при участии корпоративных клиентов начал реализацию благотворительного проекта «Дети верят в чудо», помогая детям с ограниченными возможностями. С каждого комиссионного сбора за отправленное платежное поручение банк перечисляет на реализацию благотворительной программы 1 рубль. В 2014 году УБРиР также запустил проекты по социальной адаптации ребят в детских домах в разных городах России – «Полугай» (психологические занятия по развитию уверенности в себе) и «Кто я, или Проверено на себе» (обучающая программа, направленная на получение знаний о профессиях). Сегодня УБРиР поддерживает 42 детских учреждения в 27 городах России.

**[www.ubrr.ru](http://www.ubrr.ru)**



**ДИА•М**  
современная лаборатория

**КОМПАНИЯ ДИАЭМ** с 1988 года поставляет оборудование, расходные материалы и реактивы российских и зарубежных производителей для нужд химических, биологических, медицинских, пищевых лабораторий, фармацевтических и биотехнологических предприятий.

Ассортимент продукции Диаэм – самый широкий на российском рынке – более ста тысяч наименований:

- **Общелабораторное оборудование:** центрифуги, морозильники, холодильники, термостаты, гомогенизаторы, мешалки, весы, дозаторы, вытяжные, ламинарные шкафы, микроскопы, системы очистки воды, насосы и пр.
- **Аналитическое оборудование:** спектрофотометры, анализаторы влажности, рефрактометры, плотнометры, автоматические титраторы, хроматографы, кондуктометры, pH-метры и пр.
- **Биотехнологическое оборудование:** биореакторы, шейкеры-инкубаторы, термостаты и пр.
- **Оборудование для работы с ДНК, РНК:** ДНК-амплификторы, секвенаторы, электрофорез, электропораторы, генные пушки, станции дозирования и выделения ДНК и пр.
- **Клеточная инженерия:** микроманипуляторы, микродиссекторы, микроинъекторы и пр.
- **Оборудование для ИФА:** анализаторы, промыватели, шейкеры для планшет
- **Криозамораживание:** криозамораживатели программируемые, криохранилища, сосуды Дюара и пр.
- **Органический синтез:** роторные испарители, реакторы химические и пр.
- **Испытательное оборудование:** печи, климатические, испытательные камеры и пр.
- **Пластик:** пробирки, контейнеры, пипетки, планшеты, чашки Петри, наконечники для пипеток, штативы, пластик для ИФА, ПЦР и пр.
- **Стекло:** пробирки, колбы, пипетки и пр.
- **Принадлежности:** для микроскопии, микробиологии, инструменты из нерж. стали, промывалки, штативы, термосумки и пр.
- **Реактивы:** красители, индикаторы, стандарт-титры, среды, соли, ферменты и пр.

[www.dia-m.ru](http://www.dia-m.ru)

## Reaxys®

**REAXYS** – кратчайший путь от постановки вопроса в области химии до получения ответа.

Reaxys является уникальным информационным онлайн-ресурсом, помогающим исследователям, преподавателям, студентам и специалистам в области информации находить и использовать информацию о химии и ее применении в других науках. База данных Reaxys содержит данные о структуре химических соединений, их свойствах и реакциях, а также включает информацию о методах проведения эксперимента и охватывает широкий спектр литературы в области химии.

Reaxys входит в портфолио издательства Elsevier – ведущего мирового поставщика научных, технических и медицинских информационных продуктов и услуг. Компания сотрудничает с глобальным научным сообществом, публикует более 2500 журналов и более 30000 книжных наименований. Онлайн-решения Elsevier также включают ScienceDirect, Scopus, SciVal, Reaxys Medicinal Chemistry, Mendeley, PharmaPendium, Embase, Knovel, которые позволяют повысить продуктивность деятельности специалистов в сфере науки, образования и различных отраслях промышленности.

[www.elsevierscience.ru](http://www.elsevierscience.ru)



**ФГБУН ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИХТТ УрО РАН)** - один из ведущих научных центров фундаментальных и прикладных исследований в области физикохимии твердого тела и материаловедения. Институт (первоначально - Химический институт АН СССР) был организован в г. Свердловске (Екатеринбурге) в 1932 г. Институт внёс большой вклад в развитие Уральского региона исследованиями по комплексному использованию первичных и генераторных смол, углей и нефти, разработке методов извлечения редких металлов, соз-

данию физико-химических основ металлургических процессов. В 50-х годах на его базе были созданы Институт металлургии и Институт электрохимии УФАИ СССР. В 1991 г. в связи с изменением научных направлений и выделением в самостоятельное подразделение лабораторий органического профиля, Институт был реорганизован в Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской Академии Наук.

**Основное направление научных исследований ИХТТ УрО РАН** - направленный синтез твердофазных соединений и сплавов в различных структурных состояниях, исследование их физико-химических свойств с целью разработки перспективных материалов, совершенствования и создания новых технологий, в том числе по переработке отходов промышленных производств и охране окружающей среды. При Институте работает Специализированный учёный совет по защитах докторских и кандидатских диссертаций по неорганической и физической химии. Институт принимает активное участие в выполнении проектов и программ национальных и международных научных фондов, таких, как Российский научный фонд, Российский фонд фундаментальных исследований, Международный научный фонд (INTAS) и др. Специалисты Института постоянно участвуют в международных конференциях и симпозиумах. Институт установил долговременные контакты с научными центрами и учёными США, Франции, Германии, Швеции, Испании, Польши, Чехии для выполнения совместных проектов. Наиболее значимые результаты фундаментальных и прикладных исследований получены в следующих областях: физикохимия оксидных соединений, в том числе, высокотемпературных сверхпроводников; тугоплавкие износостойкие соединения и материалы на их основе; легкоплавкие быстротвердеющие и энергоёмкие сплавы; комплексная переработка техногенного и минерального сырья с получением на его основе новых материалов; квантовая химия и спектроскопия твердого тела.

[www.ihim.uran.ru](http://www.ihim.uran.ru)



## ЛАБЦЕНТР

**ЗАО "ЛАБЦЕНТР"** – российская компания, осуществляет свою деятельность с 2004 года. Специализируется на комплексном оснащении лабораторий широким спектром оборудования - от общелaborаторного, стандартного назначения до подбора высокоточных аналитических приборов эксклюзивного характера под проект заказчика.

Приоритетные направления:

- Аналитические приборы (элементный анализ, хроматография, хромато-масс-спектрометрия, спектрометрия УФ-Видимого диапазона, ИК-Фурье, Raman и КР спектрометрия);
- Микроволновые системы синтеза и проборазложения Milestone;
- Рентгеновские спектрометры и дифрактометры Rigaku;
- Электронные сканирующие и просвечивающие микроскопы;
- Оборудование Metrohm для ионного анализа (титраторы, ионные хроматографы, вольтамперметры);
- Биотехнологическое оборудование;
- Оборудование и приборы для проведения физико-механических испытаний;
- Оборудование для материаловедения: оптическая микроскопия и пробоподготовка;
- Лабораторная мебель, общелaborаторное оборудование;

Компания напрямую сотрудничает только с ведущими мировыми производителями лабораторного оборудования, занимающими лидирующее положение в своих сегментах рынка: Rigaku, Agilent Technologies, Tescan, Milestone, Hitachi, Merck Millipore, Metrohm и др.

620144, Екатеринбург, ул. Куйбышева, 55 оф. 501, Телефон: +7 (343) 359-29-70, [www.labcenter.ru](http://www.labcenter.ru)





ПАО «ОТИСИФАРМ» — компания, образовавшаяся в результате выделения брендированного безрецептурного бизнеса из крупнейшей российской фармацевтической компании ПАО «Фармстандарт».

Под управлением ПАО «Отисифарм» находится портфель самых популярных безрецептурных препаратов отечественного производства, таких как Арбидол®, Афобазол®, Амиксин®, Пенталгин®, Флюкостат®, Компливит® и др.

ПАО «Отисифарм» занимается продвижением и продажей безрецептурных лекарственных препаратов и биологически-активных добавок. Основное внимание компания уделяет совершенствованию качества препаратов и стратегическому развитию своих брендов.

На текущий момент продуктовый портфель компании Отисифарм состоит из 67 препаратов, которые представлены в наиболее значимых терапевтических категориях коммерческого сегмента фармацевтического рынка России.

Производство продукции компании осуществляется на промышленных площадках по производству лекарственных средств ПАО «Фармстандарт», где внедрена, функционирует и постоянно совершенствуется система управления качеством: ПАО «Фармстандарт-Лексредства», ПАО «Фармстандарт-Томскхимфарм», ПАО «Фармстандарт-УфаВИТА» и ЗАО «ЛЕККО».

На всех предприятиях ПАО «Фармстандарт», где производятся лекарственные средства компании ПАО «Отисифарм» внедрена, функционирует и постоянно совершенствуется система управления качеством. Действующая система управления качеством разработана и внедрена строго в соответствии с требованиями Директивы 2003/94/ЕС, национальных стандартов РФ ГОСТ Р 52249-2009 (GMP) «Правила производства и контроля качества лекарственных средств» и ГОСТ Р ИСО 9001-2008 (ИСО 9001:2008) «Системы менеджмента качества»

[www.otcpharm.ru](http://www.otcpharm.ru)

## NETZSCH

Если Вам необходим термический анализ, адиабатическая реакционная калориметрия или определение теплофизических свойств – обращайтесь в NETZSCH. Более 50 лет опыта в прикладных исследованиях, современная линейка приборов и широкий спектр предлагаемых услуг гарантируют, что наши технические решения не только смогут соответствовать всем Вашим потребностям, но и превзойдут Ваши ожидания.

Отделение Analyzing & Testing группы компаний NETZSCH разрабатывает и производит высокоточные современные приборы для термического анализа и измерения теплофизических характеристик, а также предлагает проведение квалифицированных измерений в наших лабораториях. Наши приборы широко используются как в производстве, так и для проведения научных исследований. Основными областями применения являются: наноматериалы, керамические, полимерные, композиционные, фармацевтические материалы, а также металлы, огнеупоры различные виды топлива.

Лидерство в области инновационных технологий и бескомпромиссные стандарты качества делают нас одной из ведущих мировых компаний в сфере термического анализа. Последовательно соединяя новые уникальные разработки, тесно сотрудничая с пользователями и учитывая их потребности, мы разрабатываем новые приборы.

Фирма NETZSCH - это высший уровень технической компетенции. Первокласное программное обеспечение, высоко ценится экспертами, особенно в области расчетов (таких как расчет кинетики реакции и многокомпонентный анализ), подтверждает высокую степень технической грамотности и гарантирует превосходство наших продуктов и услуг.

117198, г. Москва, Ленинский пр., д. 113/1, оф. 413Д

Тел.: +7 (499) 272-0532; Моб.: (985) 760-35-57

[www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/home/](http://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/home/)



**НЕКОММЕРЧЕСКОЕ ПАРТНЕРСТВО «УРАЛЬСКИЙ БИОМЕДИЦИНСКИЙ КЛАСТЕР»** - объединение предприятий, научно-исследовательских организаций и компаний в области здравоохранения. Партнерство было создано в 2010 году, объединив более 30 участников.

**Сферы деятельности:**

1. Производство фармацевтической продукции, медицинской техники, изделий медицинского назначения, дезинфицирующих средств и упаковки для фармацевтики.
2. Научно-исследовательская деятельность (разработка оригинальных молекул для лекарств, масштабирование технологий получения препаратов, разработка биотехнологических и химических субстанций).
3. Менеджмент проектов в медицине и фармацевтики.
4. Дистрибуция лекарств. Сервисное обслуживание медицинской техники.
5. Подготовка квалифицированных кадров для здравоохранения и фармацевтической промышленности.

Стратегическая цель Партнерства - улучшение качества жизни российских пациентов.

[www.urbiomed.ru](http://www.urbiomed.ru)



## ЗАВОД МЕДСИНТЕЗ

**ЗАВОД МЕДСИНТЕЗ** - единый комплекс по производству субстанций, жидких и твердых лекарственных форм препаратов, соответствующих российским и европейским требованиям GMP. Завод работает в соответствии с Системой менеджмента качества по версии MC ISO 9001:2000.

Завод Медсинтез производит инфузионные растворы, готовые лекарственные формы генно-инженерного инсулина человека «Росинсулин»®, противовирусный препарат «Триазавирин»® (препарат на основе оригинальной молекулы, разработанной российскими учеными).

В рамках соглашения о стратегическом партнерстве с международным химико-фармацевтическим концерном Bayer на площадке завода Медсинтез производится антибиотик «Авелокс».

Завод Медсинтез реализует полный цикл производства генно-инженерного инсулина. «Росинсулин»® выпускается во флаконах, картриджах, одноразовых предварительно заполненных и много-разовых шприц-ручках. На предприятии создается инсулиновая помпа.

Препарат «Триазавирин» разработан российскими учеными на основе оригинальной молекулы. Обладает широким спектром прямой противовирусной активности в отношении более 15 видов вирусов, включая вирус гриппа, в том числе птичий и свиной. Эффективен для лечения и профилактики вирусных заболеваний, в том числе гриппа любой этиологии.

[www.medsintez.com](http://www.medsintez.com)



**ВЕДУЩИЙ ХИМИКО-ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ХОЛДИНГ РОССИИ** - крупнейшая компания, предоставляющая весь комплекс услуг по созданию и оснащению фармацевтических, химических, пищевых, биотехнологических производств, объектов химического синтеза, электронной и нефтехимических предприятий, различных лабораторных комплексов от greenfield project до выпуска первой таблетки, ампулы или продукции животного происхождения. В активе компании колоссальный опыт по организации «под ключ» аналитических и исследовательских лабораторий, полного цикла производства готовых лекарственных форм, промышленного производства фармацевтических субстанций, производства биологически активных веществ и биопродуктов, а также создание вивариев и радиофармпроизводств.

Консолидация проектировочных, строительных и инженерных решений с интеграцией единиц оборудования различных производителей в единую технологическую линию в структуре одного исполнителя обеспечивает заказчику уверенность в успешном вводе объекта в эксплуатацию.

В рамках системы «одного окна», сотрудничая с одним исполнителем, наши клиенты получают:

- комплексное проектирование, строительство объекта, монтаж конструкций комплексов чистых помещений собственного производства, инженерных систем

- проектирование, создание и оснащение технологических линий для разработок и производства лекарственных форм

- подбор и поставку оборудования для пилотного производства и контроля качества субстанций, лекарственных форм, определения биологической безопасности и контроля качества пищевых продуктов от международных и отечественных производителей

- разработку и генерирование современных технологий для производства, опытно-конструкторские и опытно-технологические работы по масштабированию химических технологий от лабораторного до промышленного уровней

- установка и запуск, квалификация и сервисное обслуживание, подбор расходных материалов.

[phct-group.com](http://phct-group.com)



**ХОЛДИНГ УРАЛХИМПЛАСТ** – один из крупнейших российских производителей синтетических смол для различных отраслей промышленности – специализируется на выпуске смол для теплоизоляционной, деревообрабатывающей, литейной, нефтяной, дорожной индустрии. На многих рынках занимает доминирующее положение.

Номенклатура и ассортимент продукции, выпускаемой Уралхимпластом, насчитывают более 100 позиций. Высокий технический уровень производства и качество большей части продукции компании подтверждены сертификатом TÜV и аттестованы по системе ISO 9001:2008.

Свердловская обл.  
г. Нижний Тагил  
Северное шоссе, 21  
+7 /3435/ 34-62-01  
+7 /3435/ 34-69-85  
[ucp.ru](http://ucp.ru)

**ЛАБТЕСТ**

**Компания ООО «НКЦ «ЛАБТЕСТ»** воплощает в себе более чем 30-ти летний опыт работы в области спектрального аналитического и научного оборудования, применяемого для анализа состава и свойств материалов.

В число наших пользователей входят сотни научных и контролирующих организаций, промышленных предприятий, работающих в таких областях, как металлургия, добыча и обогащение ископаемых, цемент, нефтехимия, агрохимия, геология, стекло, керамика, полимеры, наноматериалы, авиационные материалы, микроэлектроника, ядерные материалы, энергетика, транспорт, фармацевтика, экология, пищевая промышленность, криминалистика, и многое другое.

Мы поставляем оборудование, комплектующие и материалы, предлагаем решения и осуществляем инжиниринг в таких областях исследований и контроля, как: элементный, молекулярный и изотопный анализ; определение удельной поверхности, распределения размеров пор, размера и молекулярной массы частиц; определение магнитных свойств металлов, разработка новых композиционных материалов, определение реологических свойств, проведение биохимических исследований.

Важнейшим фактором работоспособности лаборатории является оперативная и квалифицированная техническая и методическая поддержка со стороны поставщика, возможность поставки со склада запасных частей, комплектующих и материалов. В данном направлении мы ведём напряжённую работу – совершенствуем логистику, обучаем специалистов, внедряем системы контроля.

Для оценки возможностей поставляемого оборудования мы проводим его демонстрацию в нашей лаборатории.

Важнейшим фактором успеха компании является ценовая политика, основными принципами которой является справедливость и прозрачность. Независимо от различных логистических потерь, наша цена остаётся неизменной и соответствует официальной цене в стране производителя оборудования.

В качестве основного капитала в «НКЦ «ЛАБТЕСТ» рассматривается репутация и профессионализм.

123557, г. Москва, Большой Тишинский пер., д. 38  
+7 (495) 605-35-07, 605-36-10

**MERCK****SIGMA-ALDRICH®**

**MERCK MILLIPORE И SIGMA ALDRICH ТЕПЕРЬ ОДНА КОМАНДА –  
LIFE SCIENCE ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ MERCK**

Life Science подразделение компании Merck объединило в себе продукты и услуги мирового класса, инновационные возможности и исключительный талант компаний Merck Millipore и Sigma-Aldrich, став одним из глобальных лидеров в направлении

Life Science.

Объединение основано на взаимном дополнении сильных сторон компаний и позволит нам отвечать Вашим потребностям еще лучше. Теперь в нашем портфеле более 300,000 продуктов. Merck является поставщиком многих известных брендов в данной области, таких как Millipore, Milli-Q®, SAFC и BioReliance®. Предлагаемые нами комплексные решения охватывают каждый этап биотехнологического процесса – от исследовательских центров до практических биотехнологических производств и подразделений контроля качества.

Наша широкая линейка инновационных продуктов и технологических решений, сбалансированная география и значительные производственные и исследовательские возможности, позволяют нам предвосхищать и удовлетворять потребности клиентов, так как все, что мы делаем, начинается с нашей общей цели – решать самые серьезные проблемы в жизни и науке в сотрудничестве с глобальным научным сообществом.

Merck Millipore + Sigma-Aldrich = Merck's life science business

[merckgroup.com](http://merckgroup.com)  
[sigmaaldrich.com](http://sigmaaldrich.com)

*Для заметок*

*Для заметок*

*Для заметок*

***Для заметок***



*Для заметок*

***Для заметок***

*Для заметок*

***Для заметок***

*Для заметок*

***Для заметок***

*Для заметок*

*Для заметок*



***Для заметок***

*Для заметок*

***Для заметок***

Уральское отделение Российской академии наук  
XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии  
Тезисы докладов в 5 томах  
(Доклады представлены в авторской редакции)  
Т. 4 : тез. докл. – Екатеринбург:  
Уральское отделение Российской академии наук, 2016 г.. – 512 с.  
Т. 4. Химия ископаемого и возобновляемого углеводородного сырья  
Аналитическая химия: новые методы и приборы  
для химических исследований и анализа  
Медицинская химия: фундаментальные и прикладные аспекты

Под редакцией О.А. Кузнецовой  
Ответственный за выпуск: Ю.Г. Горбунова  
Дизайн, верстка Е.В. Шестакова, Е.В. Останина

Подписано в печать 30.08.2016  
Формат 70х100 1/16. Бумага ВХИ 80г/м2  
Печать офсетная. Усл.печ.л. \_\_\_\_  
Тираж 600 шт.

ООО «ДжиЛайм», Екатеринбург  
Тел.: +7(343)362-42-28  
[www.glime.ru](http://www.glime.ru)

ISBN-978-5-7691-2453-2