

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВЕСТНИК
ТОМСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА
ХИМИЯ**

Tomsk State University Journal of Chemistry

Научный журнал

2024

№ 33

Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)
(свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-69926 от 29 мая 2017 г.)

Подписной индекс в объединённом каталоге «Пресса России» 94287

Томский государственный университет
2024

**Учредитель – Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Национальный исследовательский
Томский государственный университет»**

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В.Н. Пармон – главный редактор (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).
Г.А. Воронова – заместитель главного редактора (Томский государственный университет, Томск).
Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.
О.А. Зайцева – помощник редактора (Томский государственный университет, Томск).

В.В. Ан (Томский политехнический университет, Томск); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **А.Ю. Годымчук** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.В. Денисов** (Томский государственный университет, Томск); **И.С. Король** (Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск); **Н.М. Коротченко** (Томский государственный университет, Томск); **А.В. Коршунов** (Томский политехнический университет, Томск); **С.А. Кузнецова** (Томский государственный университет, Томск); **Г.В. Лямина** (Томский политехнический университет, Томск); **Т.Д. Малиновская** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Л.Н. Мишенни** (Томский государственный университет, Томск); **Е.Л. Никоненко** (Томский политехнический университет, Томск); **С.И. Решетников** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Ю.С. Саркисов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Р.А. Сурменев** (Томский политехнический университет, Томск); **О.П. Таран** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Т.А. Федущак** (Института химии нефти СО РАН, Томск); **А.Г. Филимошкин** (Томский государственный университет, Томск); **В.А. Яковлев** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

И.А. Курзина – председатель редакционного совета (Томский государственный университет, Томск); **Уго Барди** (Университет Флоренции, Флоренция, Италия); **Дмитрий Мурзин** (Академия Або, Турку, Финляндия); **Юлия Кжышковска** (Гейдельбергский университет, Германия); **Франциско Кадет Санто Айрес** (Научно-исследовательский институт катализа и окружающей среды, Лион, Франция); **Лотар Хайнрих** (Вестфальский университет имени Вильгельма, Германия); **Л.К. Алтунина** (Томский государственный университет, Томск); **М.В. Астахов** (МИСиС, Москва); **В.И. Верещагин** (Томский политехнический университет, Томск); **И.К. Гаркушин** (Самарский государственный технический университет, Самара); **В.К. Иванов** (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва); **Н.П. Калашников** (МИФИ, Москва); **ВН.А. Колпакова** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.А. Краснов** (Сибирский государственный медицинский университет, Томск); **А.И. Николаев** (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты); **А.Н. Пестряков** (Томский политехнический университет, Томск); **О.Х. Полещук** (Томский педагогический университет, Томск); **В.И. Сачков** (Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск); **Ю.Г. Слизов** (Томский государственный университет, Томск); **В.Д. Филимонов** (Томский политехнический университет, Томск).

Адрес издателя и редакции: 634050, Томская обл., г. Томск, ул. А. Иванова, д. 49, химический факультет, ЛКИ, ауд. 120

Издательство: Издательский Дом ТГУ

Редактор Е.Г. Шумская; редактор-переводчик М.В. Мочалов; оригинал-макет Е.Г. Шумской; дизайн обложки Л.Д. Кривцовой.

Подписано в печать 25.04.2024 г. Формат 70х108¹/₁₆. Печ. л. 9,0. Усл. печ. л. 11,7. Тираж 50 экз. Заказ № 5890.

Цена свободная. Дата выхода в свет 13.05.2024 г.

Журнал отпечатан на полиграфическом оборудовании Издательства Томского государственного университета. 634050, пр. Ленина, 36, Томск, Россия

Тел. 8+(382-2)-52-98-49. Сайт: <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

© Томский государственный университет, 2024

EDITORIAL COUNCIL

V.N. Parmon – chief editor (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

G.A. Voronova – deputy chief editor (Tomsk State University, Tomsk).

Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.

O.A. Zaitceva – assistant editor (Tomsk State University, Tomsk).

V.V. An (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.Y. Godymchuk** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.V. Denisov** (Tomsk State University, Tomsk); **I.S. Korol** (Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Tomsk); **N.M. Korotchenko** (Tomsk State University, Tomsk); **A.V. Korshunov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.A. Kuznetsova** (Tomsk State University, Tomsk); **G.V. Lyamina** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **T.D. Malinovskaya** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **L.N. Mishenina** (Tomsk State University, Tomsk); **E.L. Nikonenko** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.I. Reshetnikov** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **Yu.S. Sarkisov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **R.A. Surmenev** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.P. Taran** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **T.A. Fedushchyak** (Institute of Petroleum Chemistry SB RAS); **A.G. Filimoshkin** (Tomsk State University, Tomsk); **V.A. Yakovlev** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

EDITORIAL BOARD

I.A. Kurzina – Chairman of Scientific Editorial Board (Tomsk State University, Tomsk); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **Dmitry Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland); **Julia Kzhyshkowska** (Heidelberg University, Germany); **Francisco Cadete Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, France); **Lothar Heinrich** (The University of Münster, Germany); **L.K. Altunina** (Tomsk State University, Tomsk); **M.V. Astakhov** (MISiS, Moscow); **V.I. Vereshchagin** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **I.K. Garkushin** (Samara State Technical University, Samara); **V.K. Ivanov** (Institute of General and Inorganic Chemistry named after N.S. Kurnakov RAS, Moscow); **N.P. Kalashnikov** (MEPhI, Moscow); **N.A. Kolpakova** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.A. Krasnov** (Siberian State Medical University, Tomsk); **A.I. Nokolayev** (I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kolsk Research Centre of RAS, Apatiti); **A.N. Pestryakov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.H. Poleshchuk** (Tomsk Pedagogical University, Tomsk); **V.I. Sachkov** (Siberian Physical-Technical Institute of Tomsk State University, Tomsk); **Y.G. Slizhov** (Tomsk State University, Tomsk); **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk);

Publisher and editorial address: 634050, Tomsk Region, Tomsk, str. A. Ivanova, 49, Faculty of Chemistry, LCI, aud. 120

PUBLISHER:

Tomsk State University Press (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

Editor E.G. Shumskaya; editor-translator M.V. Mochalov; camera-ready copy E.G. Shumskaya; cover design L.V. Krivtsova.

Passed for printing 25.04.2024. Format 70x108¹/₁₆. Printed sheets 9,0. Conventional printed sheets 11,7. Circulation – 50 copies. Order N 5890.

634050, 36 Lenina St., Tomsk, Russian Federation.

Tel. +7 (382-2)-52-98-49. <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Белоконова Н.А., Тихомирова Е.И., Куприянова И.Н. Исследование физико-химических свойств препаратов протеин сукцинилата железа (III) и гидроксид полимальтозат железа (III)	6
Павлов В.Д. О корректности размера позитрония	24
Fedorishin D.A., Bakibaev A.A., Lyapunova M.V., Takibayeva A.T., Demets O.V., Kurzina I.A., Mamaeva E.A., Aliyeva M.R. Investigation of Some Properties of a Composite Biomaterial Based on Betulin Treat Infected Wounds and Burns	33
Солихова М.И., Ходжаев А.Т., Курзина И.А., Дайбова Е.Б., Ходжазода Т.А. Положительные эффекты гумата натрия на физические и морфологические свойства пшеницы сорта «Навруз»	45
Ходжаев А.Т., Солихова М.И., Курзина И.А., Дайбова Е.Б., Ходжазода Т.А. Действие барьерного разряда при атмосферном давлении на физические и морфологические свойства сорта пшеницы «Навруз»	54
Скворцова Л.Н., Макарова В.М., Дычко К.А., Болгару К.А. Применение прогрессивных окислительных процессов для деградации диклофенака в водных растворах	63
Ветрова М.А., Иванцова Н.А., Каратаева П.Р. Кинетика фотоокисления двухатомных фенолов в присутствии пероксида водорода и персульфата калия	75
Саркисов Ю.С. Связь между фундаментальными физическими постоянными и параметрами таблицы Д.И. Менделеева	87
Алиева А.З., Керимова У.А., Юнусов С.Г., Алиева Н.М. Синтез хромового соединения методом CVD и его исследование физическими методами	93
Двилис Э.С., Хасанов О.Л., Деулина Д.Е., Степанов С.А., Шевченко И.Н., Хуан Ф., Валиев Д.Т., Толкачёв О.С., Илела А.Э., Пайгин В.Д. Электроимпульсное плазменное спекание прозрачной керамики из алюмомагниевого шпинели с повышенным фактором формы	103
Папулова Г.Н. Декорирование пористого фаянса высокотемпературной декалькоманией (с низкотемпературным обжигом и безобжиговый способ)	119
Шапалова Е.Г., Селихова Н.Ю., Федоришин Д.А., Казанцева К.И., Хребтова Д.В., Сидельников В.С., Курзина И.А. Исследование химического состава и антибактериальной активности CO ₂ экстрактов <i>Juniperus pseudosabina</i> , <i>Larix dahurica</i> , <i>Taxus cuspidata</i>	129

CONTENTS

Belokonova N.A., Tikhomirova E.I., Kupriyanova I.N. Investigation of physico-chemical properties of iron (III) succinylate protein and iron (III) polymaltosate hydroxide preparations	6
Pavlov V.D. On the correct size of positronium	24
Fedorishin D.A., Bakibaev A.A., Lyapunova M.V., Takibayeva A.T., Demets O.V., Kurzina I.A., Mamaeva E.A., Aliyeva M.R. Investigation of Some Properties of a Composite Biomaterial Based on Betulin Treat Infected Wounds and Burns	33
Solikhova, M.I. Khodzhaev A.T., Kurzina I.A., Daybova E.B., Khojzoda T.A. Positive effects of humic preparation on physical and morphological properties of “Navruz” wheat variety	45
Khodzhaev A.T., Solikhova M.I., Kurzina I.A., Daybova E.B., Khojzoda T.A. Effects of barrier discharge at atmospheric pressure on physical and morphological properties of the wheat variety “Navruz”	54
Skvortsova L.N., Makarova V.M., Dychko K.A., Bolgaru K.A. Degradation of dichlofenac by means of advanced oxidation processes in water media	63
Vetrova M.A., Ivantsova N.A., Karataeva P.R. Diatomic phenols photo-oxidation kinetics in the presence of hydrogen peroxide and potassium persulfate	75
Sarkisov Y.S. The relationship between the fundamental physical constants and the parameters of the D.I. Mendeleev table	87
Aliyeva A.Z., Kerimov U.A., Yunusov S.G., Aliyeva N.M. Synthesis of chrome compounds by CVD method and its study by physical methods	93
Dvilis E.S., Khasanov O.L., Deulina D.E., Stepanov S.A., Shevchenko I.N., Huang F., Valiev D.T., Tolkachev O.S., Ilela A.E., Paygin V.D. Spark Plasma Sintering of Transparent Thick Magnesium Aluminate Spinel Ceramics	103
Papulova G.N. Decoration of porous faience with high temperature decal (low-temperature firing and non-firing method)	119
Shapovalova E.G., Selikhova N.Y., Fedorishin D.A., Kazantseva K.I., Khrebtova D.V., Sidelnikov V.S., Kurzina I.A. Study of the chemical composition and antibacterial activity of CO ₂ extracts of <i>Juniperus pseudosabina</i> , <i>Larix dahurica</i> , <i>Taxus cuspidate</i>	129

Научная статья

УДК 541.49, 615.1

doi: 10.17223/24135542/33/1

Исследование физико-химических свойств препаратов протеин сукциниллат железа (III) и гидроксид полимальтозат железа (III)

**Надежда Анатольевна Белоконова¹, Елена Игоревна Тихомирова²,
Инесса Николаевна Куприянова³**

^{1,2,3} *Уральский государственный медицинский университет, Екатеринбург, Россия*

¹ 89221503087@mail.ru

² helen_2504@mail.ru

³ 237380@mail.ru

Аннотация. Многообразие лекарственных форм железосодержащих препаратов и сложный метаболизм железа в организме вызывают определенные трудности в назначении препарата и анализе его эффективности. Имеются многочисленные клинические исследования о преимуществах различных пероральных препаратов железа, однако нет убедительных клинических данных, позволяющих предположить превосходство одного конкретного препарата железа над другим. При анализе литературы по клиническим исследованиям терапии дефицита железа препаратами на основе сульфата железа (II) и комплексных солей гидроксид полимальтоза железа (III) («Мальтофер») и протеин сукциниллат железа (III) («Ферлатум») имеются противоречивые данные. В существующих публикациях, как правило, не акцентируют внимание на взаимосвязи физико-химических свойств лекарственных препаратов и побочных эффектах, биодоступности.

При анализе литературных данных по клиническим исследованиям целесообразно отметить, что побочные эффекты и биодоступность зависят от следующих физико-химических свойств препаратов:

- способности к гидролизу Fe (II) и (III);
- прочности железосодержащего соединения;
- окислительно-восстановительных и поверхностно-активных свойств Fe (II) и (III).

В данной работе впервые проведено сравнение двух препаратов трехвалентных комплексных солей железа по физико-химическим свойствам. Объектами исследования являлись лекарственные препараты «Мальтофер» (железа (III) гидроксидполимальтозат) и «Ферлатум» (сукциниллат протеина железа (III)). Физико-химические свойства исследовали методами трилонометрии, кондуктометрии, стагмометрии, потенциометрии, йодометрического титрования.

По результатам проведенного исследования получены следующие выводы:

- Комплексные соединения, которые входят в состав лекарственных препаратов «Мальтофер» и «Ферлатум», подвергаются гидролизу. Это позволяет предположить, что вероятность побочного эффекта в виде запора будет меньше при использовании лекарственного препарата «Мальтофер».

- Водные растворы ЛП «Ферлатум» имеют более низкие значения поверхностного натяжения, что будет способствовать лучшему проникновению препарата через мембрану клеток.

– Комплексные соединения железа (III) гидроксидполимальтозат и железа (III) протеин сукцинилат являются прочными. Прочность комплекса может приводить к медленному высвобождению ионов железа при усвоении, влиять на окислительно-восстановительные свойства. Прочность снижается при разбавлении до более низких концентраций лекарственного препарата в водных системах, и это свойство целесообразно учитывать при назначении доз препаратов для эффективного их усвоения.

– Восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} в составе лекарственных препаратов возможно лишь при концентрации его в водной системе 10 мг/л в кислой среде при pH 1–2. При более высоких концентрациях степень окисления Fe^{3+} стабильна. Поэтому необходимо дополнительно вводить восстановитель для эффективного усвоения лекарственных препаратов.

Полученные данные о физико-химических свойствах лекарственных препаратов «Мальтофер» и «Ферлатум» объясняют некоторые результаты клинических исследований, опубликованные в научной литературе, и могут быть критерием клинической оценки их эффективности.

Ключевые слова: «Мальтофер» (железа (III) гидроксидполимальтозат), «Ферлатум» (сукцинилат протеина железа (III)), физико-химические свойства, биодоступность, комплексные соединения, соли двухвалентного железа

Для цитирования: Белоконова Н.А., Тихомирова Е.И., Куприянова И.Н. Исследование физико-химических свойств препаратов протеин сукцинилат железа (III) и гидроксид полимальтозат железа (III) // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 33. С. 6–23. doi: 10.17223/24135542/33/1

Original article

doi: 10.17223/24135542/33/1

Investigation of physico-chemical properties of iron (III) succinylate protein and iron (III) polymaltosate hydroxide preparations

**Nadezhda A. Belokonova¹, Elena I. Tikhomirova²,
Inessa N. Kupriyanova³**

^{1, 2, 3} *Ural State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation,
Yekaterinburg, Russia*

¹ *89221503087@mail.ru*

² *helen_2504@mail.ru*

³ *237380@mail.ru*

Abstract. The variety of dosage forms of iron-containing drugs and the complex metabolism of iron in the body cause certain difficulties in prescribing the drug and analyzing its effectiveness. There are numerous clinical studies on the benefits of various oral iron preparations, however, there is no convincing clinical data to suggest the superiority of one particular iron preparation over another. When analyzing the literature on clinical studies of iron deficiency therapy with preparations based on iron (II) sulfate and complex salts of iron (III) polymaltose hydroxide ("Maltofer") and iron (III) succinylate protein ("Ferlatum"), there are conflicting data. As a rule, existing publications do not focus on the relationship between the physico-chemical properties of drugs and side effects, bioavailability.

From the analysis of the literature data on clinical trials, it is advisable to note that side effects and bioavailability depend on the following physico-chemical properties of the preparations:

- ability to hydrolyze Fe (II) and (III);
- strength of the iron-containing compound;
- redox and surface-active properties of Fe (II) and (III).

In this work, for the first time, two preparations of trivalent complex iron salts were compared according to their physico-chemical properties. The objects of the study were the drugs "Maltofer" (iron (III) hydroxydopolymaltosate) and "Ferlatum" (iron (III) protein succinylate). The physicochemical properties were studied by methods of trilonometry, conductometry, stalagmometry, potentiometry, and iodometric titration

According to the results of the study, the following conclusions were obtained:

– complex compounds that are part of the medicines "Maltofer" and "Ferlatum" are hydrolyzed. This suggests that the probability of a side effect in the form of constipation will be less when using the drug "Maltofer".

– aqueous solutions of "Ferlatum" have lower values of surface tension, which will contribute to better penetration of the drug through the cell membrane.

– complex compounds of iron (III) hydroxydopolymaltosate and iron (III) protein succinylate are durable. The strength of the complex can lead to a slow release of iron ions during assimilation, and affect redox properties. The strength decreases when diluted to lower concentrations of the drug in aqueous systems, therefore, it is advisable to take this property into account when prescribing doses of drugs for their effective assimilation.

– the reduction of Fe^{3+} to Fe^{2+} in the composition of drugs is possible only at a concentration of 10 mg/l in an aqueous system in an acidic environment at pH = 1-2. At higher concentrations, the oxidation state of Fe^{3+} is stable. Therefore, it is necessary to additionally introduce a reducing agent for the effective absorption of medicines.

The obtained data on the physico-chemical properties of the drugs "Maltofer" and "Ferlatum" explain some of the results of clinical studies published in the scientific literature, and can be a criterion for clinical evaluation of their effectiveness.

Keywords: "Maltofer" (iron (III) hydroxydopolymaltosate), "Ferlatum" (iron (III) protein succinylate, physico-chemical properties, bioavailability, complex compounds, ferrous salts

For citation: Belokonova, N.A., Tikhomirova, E.I., Kupriyanova, I.N. Investigation of physico-chemical properties of iron (III) succinylate protein and iron (III) polymaltosate hydroxide preparations. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 33, 6–23. doi: 10.17223/24135542/33/1

Введение

Железо в организме человека принимает участие в кроветворении, дыхательном процессе, иммунобиологических процессах, окислительно-восстановительных реакциях и входит в состав более 100 ферментов. Процесс усвоения и метаболизм железа в организме – это серия химических реакций, поддерживающих гомеостаз. На всасывание железа в желудочно-кишечном тракте (ЖКТ) влияет множество факторов: концентрация, состав лекарственной формы, растворимость и взаимодействия соединений железа с биологически активными веществами в ЖКТ. Всасываемость железа из соединений

зависит от того, как физико-химические свойства железосодержащего химического вещества отражаются в вышеуказанных факторах.

Железодефицитная анемия (ЖДА) – одно из наиболее распространенных заболеваний в мире, характеризующееся недостатком железа в организме. Для лечения ЖДА в настоящее время имеется большой ассортимент железосодержащих препаратов. Анатомо-терапевтическо-химическая классификация разделяет препараты железа в лекарственной форме для перорального применения для лечения ЖДА на пероральные препараты двухвалентного железа (B03AA) и пероральные препараты трехвалентного железа (B03AB).

Многообразие лекарственных форм и сложный метаболизм вызывают определенные трудности в назначении препарата и анализе его эффективности. Имеются многочисленные клинические исследования о преимуществах различных пероральных препаратов железа, однако нет убедительных клинических данных, позволяющих предположить превосходство одного конкретного препарата железа над другим [1].

Соли двухвалентного железа (сульфат железа, fumarat железа и глюконат железа) являются наиболее распространенными и широко используемыми пероральными препаратами железа в клинической практике [2] и обычно используются в качестве контрольной группы в клинических испытаниях, оценивающих новые препараты железа [3].

Однако прием этой группы препаратов вызывает развитие запора (12%), тошноты (11%) и диареи (8%) [4, 5], что послужило поводом к появлению препаратов на основе комплексных соединений железа (II) и (III).

При анализе литературы по клиническим исследованиям терапии дефицита железа препаратами на основе сульфата железа (II) и комплексных солей железа (III) «Мальтофер» и «Ферлатум» имеются противоречивые данные: одни авторы указывают на более быстрое восстановление уровня гемоглобина (Hb) при приеме сульфата железа (II), другие – на одинаковую скорость прироста уровня Hb независимо от вида ферротерапии. Так, в публикациях [2, 6–10] утверждается о низкой эффективности лекарственных препаратов (ЛП) на основе Fe (III) гидроксида полимальтозата («Мальтофер»). О том же говорят результаты клинических исследований с применением других препаратов на основе Fe (III) [11, 12]. В публикациях [13, 14] отмечается, что при терапии ЛП «Мальтофер» и «Ферлатум» (железа (III) протеин сукциниллат) насыщение депо железа происходит быстрее, чем при использовании сульфата железа (II). Встречаются работы, доказывающие одинаковую эффективность пероральных препаратов двухвалентного и трехвалентного железа [15].

К наиболее частым нежелательным явлениям (НЯ) при приеме железосодержащих препаратов относятся запоры. Механизм возникновения запора объясняют тем, что железо связывает в кишечнике сероводород, являющийся физиологическим стимулятором перистальтики. Кроме того, при взаимодействии сульфата железа с сероводородом образуется нерастворимый сульфид железа, оседающий на слизистой оболочке кишечника и препятствующий ее раздражению, способствующему перистальтике [16].

Нежелательные явления при приеме препаратов связаны с процессом диссоциации солей железа, который происходит в ЖКТ. В умеренных количествах и в сочетании с белком или другими железосвязывающими веществами он является важным элементом для всех процессов метаболизма и роста клеток, но токсичен при высвобождении ионов. В результате диссоциации высвобождаются свободные ионы Fe^{3+} , которые могут раздражать слизистую оболочку ЖКТ. Следующим этапом является реакция окисления – переход трехвалентного железа в двухвалентное. Данная реакция сопровождается высвобождением электронов, которые способствуют образованию свободных радикалов (оксидативный стресс), вызывающих перекисное окисление липидов и оказывающих прямое повреждающее действие на клетки внутренних органов. Уникальные способности железа изменять степень окисления, окислительно-восстановительный потенциал в ответ на различные лигандные окружения являются такими физико-химическими свойствами, которые позволяют железу действовать, с одной стороны, как эффективному кофактору в контролируемой окислительно-восстановительной химии, а с другой – как сильнодействующему токсину, когда оно не защищено от чувствительных к окислению биомолекул [17].

Пероральные соединения железа имеют более низкую биодоступность из-за их плохой растворимости в нейтральной или щелочной среде [18, 19].

ЛП «Ферлатум» – полусинтетический железо-протеиновый комплекс (сукциниллат протеина железа (ПСЖ)), в котором ионы железа окружены белковой оболочкой – производным казеина [20]. Сочетание органической соли железа (сукцинилата) с короткими фрагментами полипептидов способствует физиологичному усвоению железа, улучшая его всасывание в двенадцатиперстной кишке, обеспечивая стабильное повышение уровня ионов железа в плазме крови. Значение LD_{50} для ПСЖ составило 4 000 мг/кг при пероральном приеме, а для сульфата железа ~ 320 мг/кг, т.е. ПСЖ в 12,5 раз менее токсичен, чем сульфат железа [21, 22].

Концептуально железо в ПСЖ остается связанным с белковой матрицей в кислой среде желудка. Затем железо высвобождается в менее кислой среде двенадцатиперстной кишки и проксимального отдела тощей кишки. По данным мета-анализа было высказано предположение, что ПСЖ могут иметь минимум НЯ по сравнению с другими препаратами железа, хотя это утверждение следует рассматривать в контексте ограничений клинических испытаний, составляющих анализ [23].

Сукциниллат протеина железа имеет рН-зависимый механизм абсорбции, что способствует большей биодоступности железа по сравнению с классическими соединениями железа. ПСЖ содержит 5% элементного железа. Основное свойство ПСЖ – способность удерживать железо прочно связанным в кислой среде желудка, что усиливает его всасывание в кишечнике и облегчает переносимость препарата по сравнению с неорганическими соединениями железа при лечении ЖДА [24]. Эти комплексы предотвращают осаждение больших многоядерных гидроксидов при нейтральных значениях рН, типичных для других соединений трехвалентного железа, обеспечивая тем

самым доступность железа в двенадцатиперстной кишке и проксимальном отделе тощей кишки [25–27].

Ранние фармакологические исследования показали, что прием сукцинилата протеина железа повышает уровень железа в сыворотке крови больных немного отсроченным, но более устойчивым образом по сравнению с FeSO_4 . Это гарантирует постепенное всасывание при достижении аналогичных концентраций железа; кроме того, как сукцинилат протеина железа, так и FeSO_4 обеспечивали более высокие концентрации железа в сыворотке, чем те, которые обеспечивались другими соединениями железа [19].

Сукцинилат протеина железа изучался в 54 исследованиях: 38 рандомизированных клинических и 16 обсервационных исследованиях с участием 8 454 человек [19]. Из них 8 142 человека были включены в анализ эффективности: пациенты были разделены на три популяционных подтипа – общий ($n = 1\,899$), гинекологический / акушерский ($n = 5\,283$) и педиатрический ($n = 960$). В общей сложности 6 450 пациентов получали сукцинилат протеина железа, у них наблюдались значительные изменения гемоглобина и ферритина во всех популяциях. Изменения всех параметров были одинаковыми или выше при применении сукцинилата протеина железа по сравнению с другими оцениваемыми препаратами железа.

Систематический обзор клинических и обсервационных исследований, проведенных за последние 30 лет, показал, что комплекс трехвалентного железа с сукцинилизированным белком обеспечивает более высокие эффективность и переносимость по сравнению с другими солями трехвалентного железа, а также гораздо более низкую частоту побочных эффектов, чем у FeSO_4 и других железосодержащих препаратов [28].

ПСЖ представляет собой комплексное соединение трехвалентного железа, в котором ионы Fe^{3+} окружены сукцинилат-анионами и пептидными фрагментами, предотвращающими повреждение слизистой оболочки желудка. В эксперименте после однократного приема ПСЖ концентрация свободного железа в желудке составляла менее 10% от концентрации, обнаруженной после приема равной дозы сульфата железа. Таким образом, при приеме ПСЖ не создаются условия для повреждения слизистой желудочно-кишечного тракта, как это происходит в случае приема сульфата железа [22, 26, 29].

В основу препарата «Мальтофер» входит многоядерный комплекс – железа (III) гидроксидполимальтозат $[\text{FeO}_{2/3}(\text{OH})_{4/3}(\text{H}_2\text{O})_{7/3}]_n \times [(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_m]_a$, $n \approx 260$ (степень полимеризации железа гидроксида), $m \approx 7$ (степень полимеризации декстрозы), $a \approx 7$ (стехиометрический фактор) [30].

Полисахаридно-железный комплекс (ПЖК) представляет собой синтетический комплекс трехвалентного железа и углеводов. Спектроскопические исследования показали, что сам комплекс полисахарид–железо имеет сферическую форму диаметром 3–10 нм и содержит ферригидритовое ядро, подобное структуре ферритина. Было высказано предположение, что ПЖК имеет улучшенный профиль побочных эффектов (в частности, лучший вкус и профиль побочных эффектов со стороны желудочно-кишечного тракта),

однако рандомизированное исследование у детей показало, что ПЖК имеет аналогичную токсичность для желудочно-кишечного тракта с меньшей эффективностью по сравнению с сульфатом железа [31].

Проведенные исследования по переносимости препарата «Мальтофер», показавшие незначительное количество (6,3%) нежелательных явлений (запор в течение первого месяца лечения), и 100% приверженность пациентов к лечению позволили заключить, что препарат железа (III) на основе ГПК является оптимальным препаратом для лечения ЖДА у детей и подростков [32].

По мнению других авторов, положительным является тот факт, что при применении препарата железа (III) гидроксид полимальтозат в течение курса лечения побочные эффекты не зарегистрированы [33, 34]. Это, по-видимому, связано с тем, что препарат железа (III) гидроксид полимальтозат представляет собой макромолекулярный комплекс гидроокиси трехвалентного железа, который практически не диссоциирует в просвете желудочно-кишечного тракта, следовательно, не высвобождает свободного железа и не вызывает раздражения слизистой. Физиологические процессы саморегулирования всасывания при этом полностью исключают возможности передозировки и отравления, прекращая резорбцию препарата по принципу обратной связи [34].

При анализе литературных данных по клиническим исследованиям целесообразно отметить, что побочные эффекты и биодоступность зависят от следующих физико-химических свойств препаратов:

- способности к гидролизу Fe (II) и (III);
- прочности железосодержащего соединения;
- окислительно-восстановительных и поверхностно-активных свойств Fe (II) и (III).

В существующих публикациях, как правило, не акцентируется внимание на взаимосвязи физико-химических свойств ЛП и побочных эффектов, биодоступности. В данной работе впервые проведено сравнение двух трехвалентных препаратов комплексных солей железа по физико-химическим свойствам.

Цель работы – исследование физико-химических свойств препаратов железа (III) протеин сукциниллат («Ферлатум») и железа (III) гидроксид полимальтозат («Мальтофер»).

Методы

Объекты исследования – ЛП «Мальтофер» (железа (III) гидроксидполимальтозат) и «Ферлатум» (сукциниллат протеина железа (III)).

Согласно инструкции по применению «Мальтофер» назначается для лечения взрослых в дозе 100–300 мг железа (III) в сутки. Суточную дозу можно разделить на несколько приемов или принимать за один раз. «Ферлатум» назначается взрослым в количестве, эквивалентном 40–80 мг Fe^{3+} в 2 приема. Для сравнения: «Сорбифер» (FeSO_4) назначается по 100–200 мг в сутки. Таким образом, «Ферлатум» назначается в более низких дозировках.

Концентрация при разбавлении в объеме желудочного сока в зависимости от способа приема может меняться в пределах 150–15 мг/л. Концентрацию железа определяли по традиционной методике трилонометрическим методом.

Определение концентрации железа проводилось двумя способами до и после кипячения с сильным окислителем $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ пероксидисульфатом аммония.

Электрическая проводимость растворов определялась методом кондуктометрии. Измерения проводились на кондуктометре Анион-7020.

Методом сталагмометрии определяли поверхностное натяжение (σ) водных растворов ЛП. Единица измерения поверхностного натяжения: 1 ньютон на метр $[\text{Н/м}] = 1\,000$ эрг на квадратный сантиметр $[\text{эрг/см}^2]$.

Водородный показатель растворов определяли методом потенциометрии на рН-метре рН150МИ.

Окислительно-восстановительные свойства оценивали по традиционной методике йодометрического титрования.

Анализ и обработка результатов проводились с помощью приложения Google-таблицы.

Результаты и обсуждение

Гидролиз ионов Fe^{3+} приводит к снижению величины рН, а совместный гидролиз, например с сульфид-ионами S^{2-} , – к образованию $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и H_2S . Из экспериментальных данных следует, что рН снижается (рис. 1). Это свидетельствует о гидролизе ионов железа (III). При частичной диссоциации координационное число не меняется, при этом происходит образование полилигандных комплексов по уравнению



где L – органический лиганд.

Согласно справочным данным $\text{PP}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 3,2 \cdot 10^{-38}$. Следовательно, минимальная концентрация ионов железа, которая обусловит процесс гидролиза, $0,383 \cdot 10^{-9}$ мг/л.

В кислой среде гидролиз Fe (III) подавляется, так как в желудке, где имеется свободная соляная кислота HCl, равновесие реакции (1) сдвинуто влево (по принципу Ле-Шателье).

При рН 7–8 в кишечнике Fe (III) будет гидролизироваться и присоединять OH-группу. При таком значении рН не могут связываться ионы S^{2-} при использовании ЛП, содержащих соединения Fe (III), так как конкуренцию за ион Fe^{3+} будет выигрывать OH-группа. К образованию нерастворимого сульфида железа (II) – FeS – может приводить использование препаратов железа (II) уже при концентрации в водной среде $0,125 \cdot 10^{-6}$ мг/л. Чем выше концентрация, тем больше будет эффект образования нерастворимого сульфида железа (II). Следовательно, запоры при использовании препаратов Fe (II) могут иметь место за счет образования FeS, а при использовании ЛП Fe (III) –

за счет образования основных солей. Можно предположить, что при использовании ЛП «Мальтофер» вероятность запора будет меньше, так как гидролиз возможен только по второй ступени и соединения образуются более растворимые. Следовательно, при использовании ЛП «Мальтофер» гидролиз будет идти по 2-й ступени, т.е. в меньшей степени, чем у ЛП «Ферлатум», и величина pH водных растворов при снижении концентрации будет меньше.

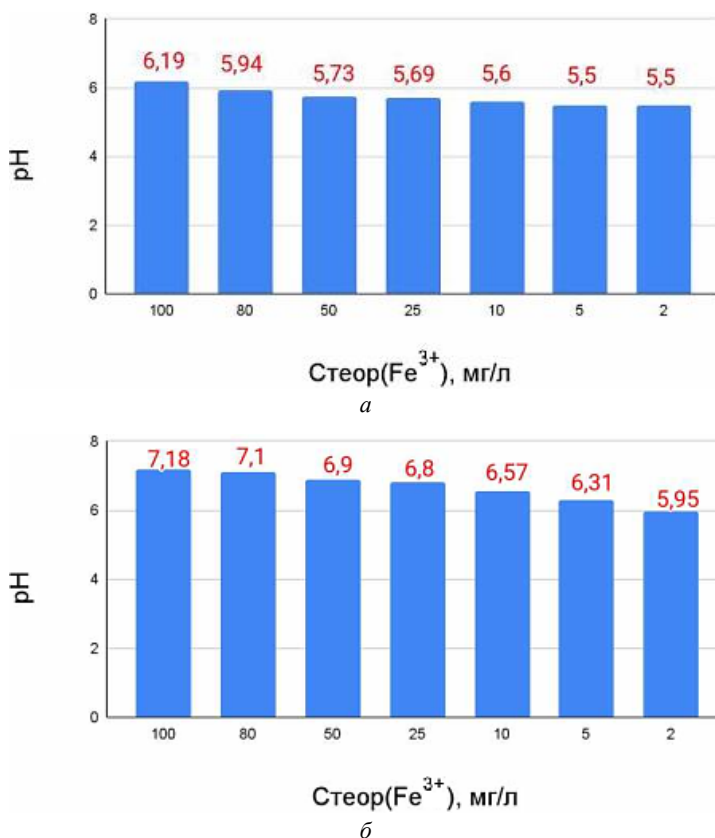


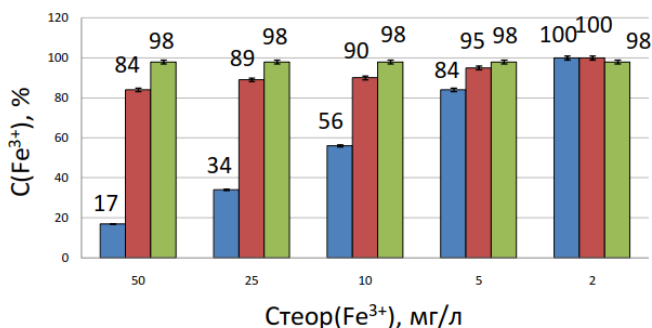
Рис.1. Зависимость значения pH от теоретически рассчитанной концентрации Fe^{3+} в ЛП железа (III) гидроксид полимальтозат (а) и железа (III) протейн сукциниллат (б)

Об этом и свидетельствуют полученные нами экспериментальные данные: величина pH при разбавлении до 2 мг/л ЛП «Мальтофер» снижается на 0,69, а в растворе ЛП «Ферлатум» – на 1,23 единицы.

Кроме того, соединения железа (III) в составе рассматриваемых ЛП – это прочные комплексные соединения. Наличие в составе ЛП «Мальтофер» группы OH- увеличивает прочность соединения.

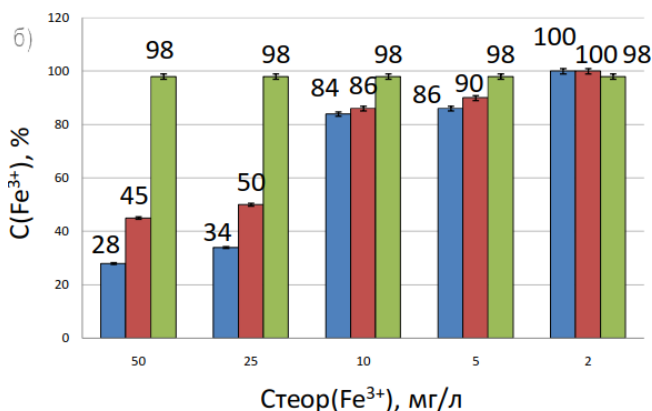
На рис. 2 представлены зависимости определения ионов Fe^{3+} от концентрации ЛП (расчет при приготовлении был относительно железа (III) в пре-

парате). На диаграммах представлен процент определения железа от общей концентрации, задаваемой при приготовлении растворов. Кипячение с сильным окислителем $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ использовали для разрушения прочного комплексного соединения.



- раствор ЛП железо (III) гидроксид полимальтозат
- раствор ЛП железо (III) гидроксид полимальтозат (после кипячения)
- раствор FeCl_3

a



- раствор ЛП железо (III) протеин сукцинилат
- раствор ЛП железо (III) протеин сукцинилат (после кипячения)
- раствор FeCl_3

б

Рис. 2. Зависимость концентрации ионов Fe^{3+} , определяемой трилонометрическим методом (при нагревании до 60°C и после кипячения) от теоретически рассчитанной концентрации железа в водных растворах ЛП железа (III) гидроксид полимальтозат (a) и железа (III) протеин сукцинилат (б)

Из анализа диаграмм можно сделать следующие выводы:

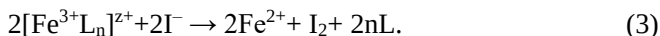
1. С уменьшением концентрации ЛП железо (III) гидроксид полимальтозат определяется от 17 до 100% ионов железа, а железа (III) протеин сукциниллат 28–100%. То есть чем больше разбавление ЛП, тем большая концентрация Fe^{3+} определяется.

2. Разложение комплекса (кипячение с $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ пероксидисульфатом аммония) приводит к увеличению определения содержания железа (III) от 84 до 100% и 45 до 100% соответственно. Закономерность в увеличении процента определения железа при разбавлении сохраняется.

3. Наблюдаемые закономерности могут быть объяснены тем, что снижается содержание лиганда, а также прочность связей в комплексном соединении при разбавлении и происходит высвобождение ионов железа в большей степени.

4. Железа протеин сукциниллат и железа (III) гидроксид полимальтозат – основные действующие вещества препаратов – являются очень прочными комплексными соединениями ($K_{\text{нест}} < 10^{-15}$). Прочность комплекса может привести к медленному высвобождению ионов железа при усвоении.

Окислительные свойства железа (III) в составе комплексных соединений оценивали йодометрическим методом по реакции (2) в модельной системе FeCl_3 и реакции (3) в водной системе ЛП. Железо имеет переменную степень окисления и при добавлении йодистого калия в методе йодометрии Fe^{3+} переходит в Fe^{2+} , т.е. оно восстанавливается и окисляет ионы I^- :

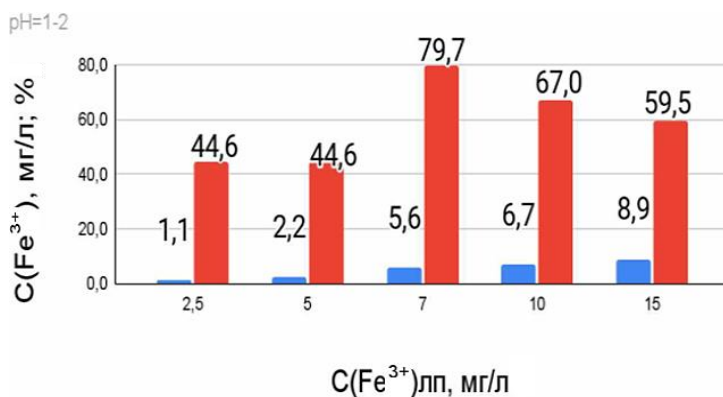


Окислительно-восстановительный потенциал при стандартных условиях $\varphi^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0,54 \text{ В}$, $\varphi^0(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ В}$. Потенциал окислителя больше, чем потенциал восстановителя, и при стандартных условиях реакция (2) идет самопроизвольно.

Известно, что в составе комплексных соединений потенциал окислителя, если более устойчивый комплекс образует окисленная форма, снижается, и Fe^{3+} в составе комплексного соединения восстанавливаться не будет. Из литературных данных потенциал железа (III) гидрооксидполимальтозата $< -0,32$ [35]. Достаточно низкий потенциал обеспечивает стабильную степень окисления железа (III), вещество не восстанавливается в биологических жидкостях и, следовательно, не будет провоцировать окислительный стресс в клетках ЖКТ.

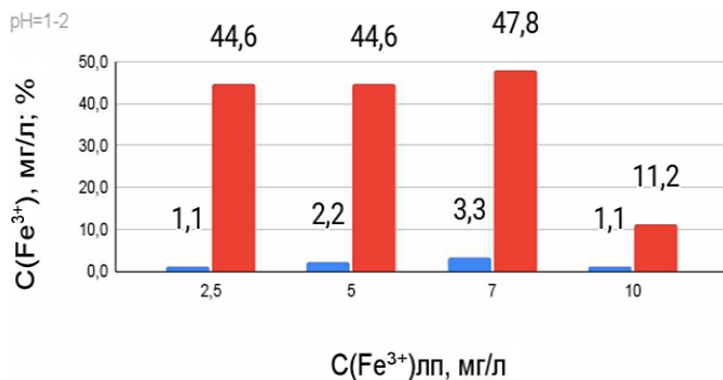
В проведенном исследовании методом йодометрии в водных растворах ЛП Fe (III) обнаруживается только в сильно разбавленных растворах в интервале концентраций 10–2,5 мг/л в кислой среде при pH 1–2 (рис. 3).

При низких концентрациях в кислой среде pH 1–2 окислительные свойства проявляются. Это может свидетельствовать об изменении потенциала разных форм комплексного соединения, а именно о повышении до значений выше, чем 0,54 В.



■ концентрация Fe^{3+} (мг/л), определяемая йодометрическим методом
 ■ % определения ионов Fe^{3+} от концентрации Fe^{3+} в препарате

a



■ концентрация Fe^{3+} (мг/л), определяемая йодометрическим методом
 ■ % определения ионов Fe^{3+} от концентрации Fe^{3+} в препарате

b

Рис. 3. Диаграммы зависимости определяемой концентрации Fe^{3+} от концентрации Fe^{3+} в составе железа (III) гидроксид полимальтозат (a) и железа (III) протеин сукциниллат (b)

В работе [36] отмечено, что в клетку проникают вещества с низкими значениями поверхностного натяжения. Исследованные образцы растворов препарата «Мальтофер» показали более высокие значения поверхностного натяжения, чем образцы растворов «Ферлатума» (рис. 4). Чем ниже поверхностное натяжение, тем больше в растворе ПАВ, имеющих неполярную природу.

Более низкие показатели поверхностного натяжения раствора препарата повышают адсорбцию и улучшают проникновение препарата через мембрану клетки.

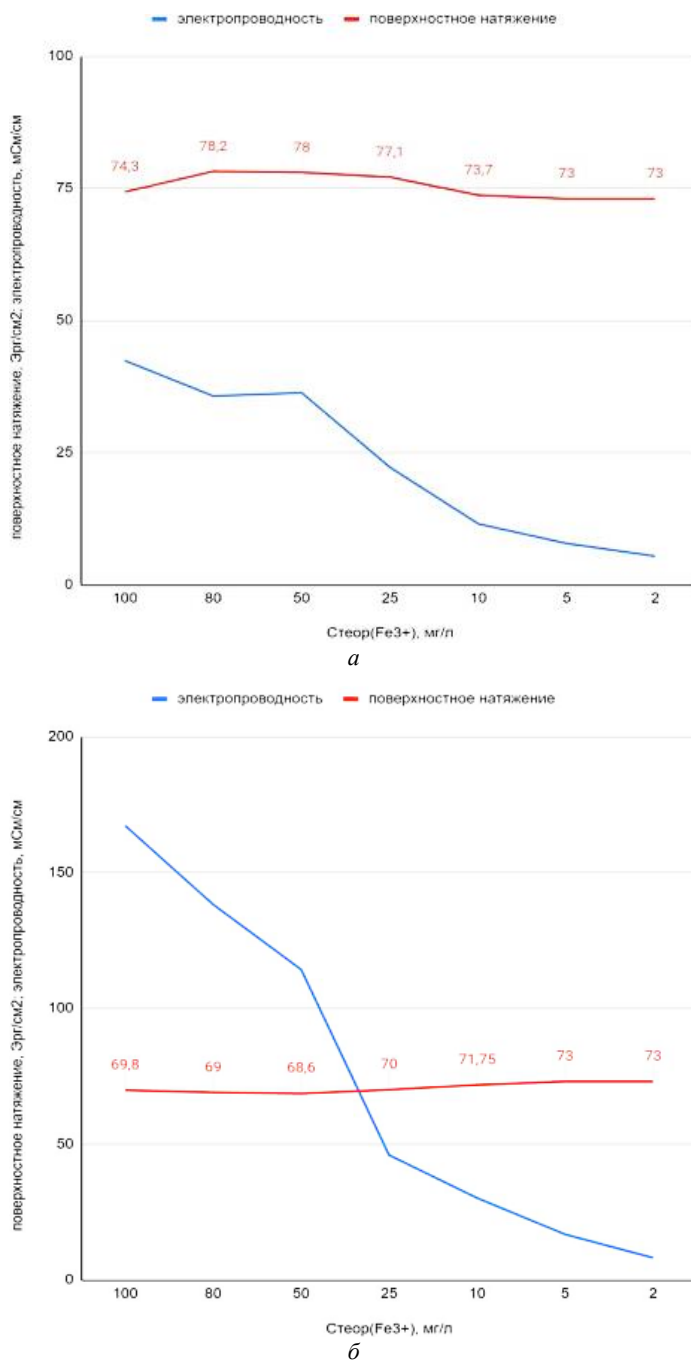


Рис. 4. Зависимости поверхностного натяжения и электропроводности от концентрации Fe (III) в ЛП железа (III) гидроксид полималеозат (а) и железа (III) протеин сукциниллат (б)

Выводы

1. Комплексные соединения, которые входят в состав лекарственных препаратов «Мальтофер» и «Ферлатум», подвергаются гидролизу, о чем свидетельствует снижение величины рН в водных растворах при разбавлении. Это позволяет предположить, что вероятность побочного эффекта в виде запора будет меньше при использовании лекарственного препарата «Мальтофер».

2. Водные растворы ЛП «Ферлатум» имеют более низкие значения поверхностного натяжения, что будет способствовать лучшему проникновению препарата через мембрану клеток.

3. Комплексные соединения железа (III) гидроксидполимальтозат и железа (III) протеин сукцинилат являются прочными. Прочность комплекса может приводить к медленному высвобождению ионов железа при усвоении, влияя на окислительно-восстановительные свойства. Прочность снижается при разбавлении до более низких концентраций лекарственного препарата в водных системах, и это свойство целесообразно учитывать при назначении доз препаратов для эффективного их усвоения.

4. Восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} в составе ЛП возможно лишь при концентрации его в водной системе 10 мг/л в кислой среде при рН 1–2. При более высоких концентрациях степень окисления Fe^{3+} стабильная. Поэтому необходимо дополнительно вводить восстановитель для эффективного усвоения лекарственных препаратов.

Таким образом, полученные данные о физико-химических свойствах лекарственных препаратов «Мальтофер» и «Ферлатум» объясняют некоторые результаты клинических исследований, опубликованные в научной литературе, и могут быть критерием клинической оценки их эффективности.

Список источников

1. Gamad N., Saha P.K., Sharma P., Suri V., Chakrabarti A., Saha L. A randomized controlled trial comparing the efficacy, tolerability, and cost of oral iron preparations in iron-deficiency anemia in pregnancy // J Obstet Gynaecol Res. 2021. Vol. 47 (11). P. 3828–3841.
2. Santiago P. Ferrous versus ferric oral iron formulations for the treatment of iron deficiency : A clinical overview // The Scientific World Journal. 2012. Vol. 4. Art. 846824. P. 1–5.
3. Lo J.O., Benson A.E., Martens K.L., Hedges M.A., McMurphy H.S., DeLoughery T., Aslan J.E., Shatzel J.J. The role of oral iron in the treatment of adults with iron deficiency // Eur J Haematol. 2023. Vol. 110 (2). P. 123–130.
4. Tolkien Z., Stecher L., Mander A.P., Pereira D.I., Powell J.J. Ferrous sulfate supplementation causes significant gastrointestinal side-effects in adults: a systematic review and meta-analysis // PLoS ONE. 2015. Vol. 10 (2). e0117383. doi: 10.1371/journal.pone.0117383.
5. Smith G.A., Fisher S.A., Doree C., Angelantonio E.D., Roberts D.J. Oral or parenteral iron supplementation to reduce deferral, iron deficiency and/or anaemia in blood donors : (review) // Cochrane Database of Systematic Reviews. 2014. Vol. 7. P. 1–149.
6. Linberg R., Conover C.D., Shum K.L., Shorr R.G. Hemoglobin Based Oxygen Carriers: How Much Methemoglobin is too Much? // Artificial Cells Blood Substitutes Immobil Biotechnology. 1998. Vol. 26 (2). P. 133–148.

7. Barrios M.F., Gómez H.G., Delgado N.F. Metabolismo del hierro // *Revista Cubana Hematol Inmunol Hemoter.* 2000. Vol. 16 (3). P. 149–160.
8. De Paz R., Hernández-Navarro F. Manejo, prevención y control de la anemia megaloblástica secundaria a déficit de ácido fólico // *Nutrición Hospitalaria.* 2006. Vol. 21 (1). P. 113–119.
9. Silver J. *Chemistry of Iron.* Springer Netherlands, 1993. 305 p.
10. Velandia M.C., Bohórquez C., Mora Bautista A.I., Oliveros R.Z. Estrategias diagnóstica utilizadas para detectar deficiencias de hierro subclínicas y asociadas a enfermedades crónicas // *Nova – Publicación Científica.* 2005. Vol. 3 (4). P. 58–68.
11. Ozsoylu S., Ozbek N. Bioavailability of iron // *Experimental hematology.* 1991. Vol. 19 (10). Art. 1065.
12. Jacobs J.G., Wood L. Oral iron therapy in human subjects, comparative absorption between ferrous salts and iron polymaltose // *Journal of Medicine.* 1984. Vol. 15 (5-6). P. 367–377.
13. Таюпова И.М. Сравнительный анализ терапии дефицита железа у беременных // *Вестник СурГУ. Медицина.* 2013. № 3 (17). С. 39–42.
14. Дворецкий Л.И. Сульфат железа в лечении железодефицитной анемии: позиции сохраняются // *Терапевтический архив.* 2017. № 10. С. 108–112.
15. Toblli J.E., Brignoli R. Iron (III)-hydroxide polymaltose complex in iron deficiency anemia: review and meta-analysis // *Arzneimittelforschung.* 2007. Vol. 57. P. 431–438.
16. Машковский М.Д. *Лекарственные средства : пособие для врачей.* Харьков : Торсинг, 1997. Т. 2. 590 с.
17. Дворецкий Л.И., Заспа Е.А. Состояние процессов свободнорадикального перекисного окисления у больных железодефицитной анемией на фоне лечения препаратом Сорбифер Дурулес // *Русский медицинский журнал.* 2008. № 17. С. 1116–1119.
18. Geisser P., Burckhardt S. The pharmacokinetics and pharmacodynamics of iron preparations // *Pharmaceutics.* 2011. Vol. 3 (1). P. 12–33.
19. Martínez Francés A., Leal M.-B.J. Efficacy and tolerability of oral iron protein succinylate: a systematic review of three decades of research // *Current Medical Research and Opinion.* 2020. Vol. 36 (4). P. 613–623.
20. Громова О.А., Торшин И.Ю., Тетруашвили Н.К., Гоголева И.В. Систематический анализ фармакологических свойств протеин сукцинилата железа // *Эффективная фармакотерапия. Акушерство и гинекология.* 2018. № 1 (13). С. 20–29.
21. Духанин А.С. Актуальные представления о фармакологической коррекции железодефицитных состояний в гинекологической практике // *Гинекология.* 2021. № 23 (4). С. 300–306.
22. Cremonesi P., Caramazza I. Chemical and biological characterization of iron-protein succinylate (ITF 282) // *International Journal of Clinical Pharmacology and Therapeutics.* 1993. Vol. 31 (1). P. 40–51.
23. Cremonesi P., Acebron A., Raja K.B., Simpson R.J. Iron absorption: biochemical and molecular insights into the importance of iron species for intestinal uptake // *Pharmacol. Toxicol.* 2002. Vol. 91 (3). P. 97–102.
24. Cremonesi P., Strada D., Galimberti G., Sportoletti G. Iron derivatives of modified milk protein // *Arzneimittelforschung.* 1984. Vol. 34. P. 948–952.
25. Geisser P. In vitro studies on interactions of iron salts and complexes with food-stuffs and medicaments // *Arzneimittelforschung.* 1990. Vol. 40 (7). P. 754–760.
26. Кирилук А.А. Железосодержащие лекарственные средства: от клинической фармакологии до фармацевтической помощи (сообщение 2) // *Вестник фармации.* 2020. № 4 (90). С. 71–84.
27. Pagella P., Bellavite O., Agozzino S., Donà G. Pharmacological and toxicological studies on an iron succinyl-protein complex (ITF282) for oral treatment of iron deficiency anemia // *Arzneimittelforschung.* 1984. Vol. 34. P. 952–958.

28. Caramazza I., Andriuoli G., Scagnol I., DelSoldato P. Comparison of anti-anaemic effects of iron protein succinylate (ITF 282) and ferrous sulfate in the rat // *Drugs Exp Clin Res*. 1990. Vol. 16 (7). P. 333–342.
29. Urso K., Leal Martínez-Bujanda J., Del Prado J.M. Iron Protein Succinylate in the Management of Iron Deficiency Anemia : A Comparative Study with Ferrous Sulphate at Low and High Therapeutic Doses // *Nutrients*. 2021. Vol. 13 (3). 968.
30. Powers J.M., Buchanan G.R., Adix L., Zhang S., Gao A., Mc Cavit T.L. Effect of low-dose ferrous sulfate vs iron polysaccharide complex on hemoglobin concentration in Young children with nutritional iron-deficiency anemia: a randomized clinical trial // *JAMA*. 2017. Vol. 317 (22). P. 2297–2304.
31. Ожегов Е.А., Тарасова И.С., Ожегов А.М. и др. Сравнительная эффективность двух терапевтических планов лечения железодефицитной анемии у детей и подростков // *Вопросы гематологии / онкологии и иммунопатологии в педиатрии*. 2005. № 4 (1). С. 14–19.
32. Chavan S., Rana P., Tripathi R., Tekur U. Comparison of efficacy & safety of iron polymaltose complex & ferrous ascorbate with ferrous sulphate in pregnant women with iron-deficiency anaemia // *Indian J Med Res*. 2021. № 54 (1). С. 78–84.
33. Захарова И.Н., Заплатников А.Л., Малова Н.Е. Выбор препарата железа для ферротерапии железодефицитной анемии у детей // *Педиатрия и неонатология*. 2003. № 2. С. 17–21.
34. Prokoptseva N., Ilyenkova N., Neiman E., Shitkovskaya E. Effective correction of iron deficiency with Maltofer // *Vrach*. 2014. Vol. 25 (1). P. 43–46.
35. Geisser P. Iron therapy and oxidative stress // *Metal-Based Drugs*. 1997. Vol. 4 (3). P. 137–152.
36. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. М. : Химия, 1974. 412 с.

References

1. Gamad, N.; Saha, P.K.; Sharma, P.; Suri, V.; Chakrabarti, A.; Saha, L. A randomized controlled trial comparing the efficacy, tolerability, and cost of oral iron preparations in iron-deficiency anemia in pregnancy. *J Obstet Gynaecol Res*. 2021, 47(11), 3828–3841.
2. Santiago, P. Ferrous versus ferric oral iron formulations for the treatment of iron deficiency: a clinical overview. *Sci World J*. 2012, 1–5.
3. Lo, J.O.; Benson, A.E.; Martens, K.L.; Hedges, M.A.; McMurphy, H.S.; DeLoughery, T.; Aslan, J.E.; Shatzel, J.J. The role of oral iron in the treatment of adults with iron deficiency. *Eur J Haematol*. 2023, 110(2), 123–130.
4. Tolkien, Z.; Stecher, L.; Mander, A.P.; Pereira, D.I.; Powell, J.J. Ferrous sulfate supplementation causes significant gastrointestinal side-effects in adults: a systematic review and meta-analysis. *PLoS ONE*. 2015; 10(2). e0117383. doi: 10.1371/journal.pone.0117383.
5. Smith, G.A.; Fisher, S.A.; Doree, C.; Angelantonio, E.D.; Roberts, D.J. Oral or parenteral iron supplementation to reduce deferral, iron deficiency and/or anaemia in blood donors (Review). *Cochrane Database of Systematic Reviews*. 2014, 1–149.
6. Linberg, R.; Conover, C.D.; Shum, K.L.; Shorr, R.G. Hemoglobin Based Oxygen Carriers: How Much Methemoglobin is too Much? *Artificial Cells Blood Substitutes Immobil Biotechnology*. 1998. 26 (2), 133–148.
7. Barrios, M.F.; Gómez H.G.; Delgado N.F. Metabolismo del hierro. *Revista Cubana Hematol Inmunol Hemoter*. 2000. 16(3). 149–160.
8. De Paz, R.; Hernández-Navarro, F. Manejo, prevención y control de la anemia megaloblástica secundaria a déficit de ácido fólico. *Nutrición Hospitalaria*. 2006. 21(1). 113–119.
9. Silver, J. *Chemistry of Iron*. Springer Netherlands, 1993. 305.
10. Velandia, M.C.; Bohórquez C.; Mora Bautista, A.I.; Oliveros, R.Z. Estrategias diagnósticas utilizadas para detectar deficiencias de hierro subclínicas y asociadas a enfermedades crónicas. *Nova – Publicación Científica*. 2005, 3(4), 58–68.

11. Ozsoylu, S.; Ozbek N. Bioavailability of iron. *Experimental hematology*. 1991. 19(10). 1065.
12. Jacobs, J.G.; Wood L. Oral iron therapy in human subjects, comparative absorption between ferrous salts and iron polymaltose. *Journal of Medicine*. 1984. 15(5–6). 367–377.
13. Tayupova I.M. Comparative analysis of iron deficiency therapy in pregnant women. *Bulletin of SurGU. Medicine*. 2012, 3(17). 2013. 39–42.
14. Dvoretzky L.I. Ferrous sulfate in the treatment of iron deficiency anemia: the positions continue. *Therapeutic Archive*, 2017, 10. 108–112.
15. Toblli, J.E; Brignoli, R. Iron (III)-hydroxide polymaltose complex in iron deficiency anemia/ review and meta-analysis. *Arzneimittelforschung*. 2007, 57, 431–438.
16. Mashkovsky, M.D. *Medicinal products: manual for doctors*; V.2, Kharkov, 1997.
17. Dvoretzky L.I., Zaspа E.A. The state of free radical peroxidation processes in patients with iron deficiency anemia during treatment with Sorbifer Durules. *Russian Medical Journal*. 2008, 17, 1116.
18. Geisser, P; Burckhardt, S. The pharmacokinetics and pharmacodynamics of iron preparations. *Pharmaceutics*. 2011, 3(1), 12–33.
19. Martínez Francés A, Leal M-BJ. Efficacy and tolerability of oral iron protein succinylate: a systematic review of three decades of research. *Current Medical Research and Opinion*. 2020, 36(4), 613–623.
20. Gromova O.A., Torshin I.Yu., Tetrushvili N.K., Gogoleva I.V. Systematic analysis of pharmacological properties of iron succinylate protein. *Effective pharmacotherapy. Obstetrics and gynecology*. 2018, 1(13), 20–29.
21. Dukhanin A.S. Current ideas about the pharmacological correction of iron deficiency conditions in gynecological practice. *Gynecology*. 2021. 23(4), 300–306.
22. Cremonesi, P.; Caramazza, I. Chemical and biological characterization of iron-protein succinylate (ITF 282). *International Journal of Clinical Pharmacology and Therapeutics*. 1993, 31(1), 40–51.
23. Cremonesi, P.; Acebron, A.; Raja, K.B.; Simpson R.J. Iron absorption: biochemical and molecular insights into the importance of iron species for intestinal uptake. *Pharmacol. Toxicol*. 2002, 91(3), 97–102.
24. Cremonesi, P., Strada, D., Galimberti, G., Sportoletti, G. Iron derivatives of modified milk protein. *Arzneimittelforschung*. 1984, 34, 948–952.
25. Geisser, P. In vitro studies on interactions of iron salts and complexes with food-stuffs and medicaments. *Arzneimittelforschung*. 1990, 40 (7), 754–760.
26. A Kirilyuk.A. Iron-containing medicines: from clinical pharmacology to pharmaceutical care (message 2). *Bulletin of Pharmacy*. No. 4 (90), 2020, 71–84.
27. Pagella, P.; Bellavite, O.; Agozzino, S.; Donà, G. Pharmacological and toxicological studies on an iron succinyl-proteincomplex (ITF282) for oral treatment of iron deficiency anemia. *Arzneimittelforschung*. 1984, 34, 952–958.
28. Caramazza, I.; Andrioli, G.; Scagnol, I.; DelSoldato, P. Comparison of anti-anaemic effects of iron protein succinylate (ITF 282) and ferrous sulfate in the rat // *Drugs Exp Clin Res*. 1990. 16(7), 333–342.
29. Urso, K.; Leal Martínez-Bujanda J.; Del Prado J.M. Iron Protein Succinylate in the Management of Iron Deficiency Anemia: A Comparative Study with Ferrous Sulphate at Low and High Therapeutic Doses. *Nutrients*. 2021, 13(3), 968.
30. Powers, J.M.; Buchanan, G.R; Adix, L.; Zhang, S.; Gao A.; Mc Cavit, T.L. Effect of low-dose ferrous sulfate vs iron polysaccharide complex on hemoglobin concentration in Young children with nutritional iron-deficiency anemia: a randomized clinical trial. *JAMA*. 2017; 317(22): 2297–2304.
31. Ozhegov E.A., Tarasova I.S., Ozhegov A.M. et al. Comparative effectiveness of two therapeutic regimens for the treatment of iron deficiency anemia in children and adolescents. *Issues of hematology/oncology and immunopathology in pediatrics*. 2005, 4 (1), 14–19.

32. Chavan, S.; Rana, P.; Tripathi, R.; Tekur, U. Comparison of efficacy & safety of iron poly-maltose complex & ferrous ascorbate with ferrous sulphate in pregnant women with iron-deficiency anaemia. *Indian J Med Res.* 2021, 54(1), 78–84.
33. Zakharova I.N., Platnikov A.L., Malova N.E. The choice of iron preparation for ferrotherapy of iron deficiency anemia in children. *Pediatrics and Neonatology*, 2003, 2, 17-21.
34. Prokoptseva, N.; Ilyenkova, N.; Neiman, E.; Shitkovskaya, E. Effective correction of iron deficiency with Maltofer. *Vrach.* 2014, 25(1), 43-46.
35. Geisser, P. Irontherapy and oxidative stress. *Metal-Based Drugs.* 1997. 137–152.
36. Zimon A.D. *Liquid adhesion and wetting.* M.: Chemistry; 1974.

Сведения об авторах:

Белоконова Надежда Анатольевна – доктор технических наук, кандидат химических наук, профессор, заведующая кафедрой общей химии Уральского государственного медицинского университета (Екатеринбург, Россия). E-mail: 89221503087@mail.ru

Тихомирова Елена Игоревна – кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии Уральского государственного медицинского университета (Екатеринбург, Россия). E-mail: helen_2504@mail.ru

Куприянова Инесса Николаевна – доцент, кандидат медицинских наук, доцент кафедры факультетской терапии, эндокринологии, аллергологии и иммунологии Уральского государственного медицинского университета (Екатеринбург, Россия). E-mail: 237380@mail.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Belokonova Nadezhda A. – Doctor of Technical Sciences, Candidate of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of General Chemistry of the Ural State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation (Yekaterinburg, Russia). E-mail: 89221503087@mail.ru

Tikhomirova Elena I. – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of General Chemistry of the Ural State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation (Yekaterinburg, Russia). E-mail: he-len_2504@mail.ru

Kupriyanova Inessa N. – Associate Professor, Candidate of Medical Sciences, Associate Professor of the Department of Faculty Therapy, Endocrinology, Allergology and Immunology of the Ural State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation (Yekaterinburg, Russia). E-mail: 237380@mail.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.
The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 26.09.2023; принята к публикации 16.04.2024
The article was submitted 26.09.2023; accepted for publication 16.04.2024

Научная статья

УДК 544.016.5, 539.183.5

doi: 10.17223/24135542/33/2

О корректности размера позитрония

Валентин Дмитриевич Павлов

*ЗАО «Владимирский электромеханический завод»,
Владимир, Россия, pavlov.val.75@mail.ru*

Аннотация. Отмечено, что первоначально минимальный размер атома водорода был определен полуклассическим методом, широко используемым и в настоящее время. При вычислении минимального размера атома позитрония апробированный на атоме водорода метод не использовался. Вместо этого в формуле для радиуса массу заменили на приведенную массу позитрония. В этом бы не было ничего плохого, если бы указанный выше «водородный» метод давал тот же результат. Однако это не так. Отличие формулы для позитрония от «водородной» формулы заключается в коэффициенте 2, обусловленном тем, что положительный заряд находится не в центре масс. В литературе минимальный размер атома позитрония (боровский радиус позитрония) определяли в соответствии с методикой задачи двух тел. В рассматриваемом частном случае методика задачи двух тел является избыточной и с успехом может быть заменена на решение задачи движения одного из тел. Это позволяет получить более наглядные и очевидные решения без избыточного формализма с приведенной массой и вектором смещения. Двукратно уточненное значение радиуса позитрония установлено полуклассическим методом. Однако позитроний является квантовым объектом. Поэтому представлено также квантовомеханическое рассмотрение. За основу взяты хрестоматийные решения. Решение задачи двух частиц находится в виде эквивалентного решения для одной из частиц, движущейся относительно неподвижного центра масс, тем более что существует достоверное квантовомеханическое решение для случая сферически симметричного силового поля, предполагающее силовой центр неподвижным. Последнее особенно важно, поскольку подвижность силового центра (электрического заряда) может приводить к излучению и, следовательно, изменению энергетического баланса. Установлено, что расчетный минимальный радиус позитрония (расстояние от его центра масс, на котором вероятность нахождения электрона / позитрона максимальна) равен четырем, а не двум боровским радиусам водорода, как указано в литературе. При этом полуклассическое и квантовое решения не противоречат друг другу.

Ключевые слова: позитроний, водород, боровский радиус, квант момента импульса, приведенная масса, куперовская пара, электрон

Для цитирования: Павлов В.Д. О корректности размера позитрония // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 33. С. 24–32. doi: 10.17223/24135542/33/2

On the correct size of positronium

Valentin D. Pavlov

Vladimir Electromechanical Plant, Vladimir, Russia, pavlov.val.75@mail.ru

Abstract. It is noted that initially the minimum size of the hydrogen atom was determined by the semiclassical method, which is still widely used today. When calculating the minimum size of a positronium atom, the method tested on the hydrogen atom was not used. Instead, in the formula for the radius, the mass was replaced by the reduced mass of positronium. There would be nothing wrong with this if the above “hydrogen” method gave the same result. However, it is not. The difference between the formula for positronium and the “hydrogen” formula is the coefficient “2”, due to the fact that the positive charge is not in the center of mass. In the literature, the minimum size of a positronium atom (Bohr radius of positronium) was determined in accordance with the two-body problem method. In the particular case under consideration, the method of the two-body problem is redundant and can be successfully replaced by solving the problem of the motion of one of the bodies. This allows you to obtain more visual and obvious solutions without excessive formalism with the reduced mass and displacement vector. The doubly refined value of the positronium radius was determined using the semiclassical method. However, positronium is a quantum object. Therefore, a quantum mechanical consideration is also presented. The textbook solutions are taken as a basis. The solution to the problem of two particles is found in the form of an equivalent solution for one of the particles moving relative to a stationary center of mass, especially since there is a reliable quantum mechanical solution for the case of a spherically symmetric force field, which assumes a stationary center of force. The latter is especially important, since the mobility of the force center (electric charge) can lead to radiation and, consequently, a change in the energy balance. It has been established that the calculated minimum radius of positronium (the distance from its center of mass at which the probability of finding an electron/positron is maximum) is equal to four, and not two Bohr radii of hydrogen, as indicated in the literature. In this case, the semiclassical and quantum solutions do not contradict each other.

Keywords: positronium, hydrogen, Bohr radius, angular momentum quantum, reduced mass, Cooper pair, electron

For citation: Pavlov, V.D. On the correct size of positronium. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 33, 24–32. doi: 10.17223/24135542/33/2

Введение

Первоначально минимальный размер атома водорода был определен следующим полуклассическим методом, широко используемым и в настоящее время.

1. Устанавливается баланс сил, действующих на электрон:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0^2} = \frac{m_e v^2}{a_0}.$$

2. Устанавливается *минимальный* момент импульса электрона

$$m_e v a_0 = \hbar .$$

3. Выполняются формально-тождественные преобразования

$$\begin{aligned} m_e^2 v^2 a_0^2 &= \hbar^2 , \quad a_0^2 = \frac{\hbar^2}{m_e^2 v^2} , \\ \frac{e^2 m_e^2 v^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} &= \frac{m_e v^2}{a_0} , \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 m_e v^2}{e^2 m_e^2 v^2} , \\ a_0 &= \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m_e} . \end{aligned} \quad (1)$$

При вычислении *минимального* размера атома позитрония указанный апробированный на атоме водорода метод не использовался. Вместо этого в формуле (1) массу заменили на приведенную массу позитрония [1] (в соответствии с методикой *задачи двух тел*):

$$a_{ps} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 (m_e/2)} = 2a_0 . \quad (2)$$

В этом не было бы ничего плохого, если бы указанный выше «водородный» метод давал тот же результат. Однако это не так.

Другое значение минимального размера атома позитрония

В соответствии с апробированным на атоме водорода методом:

$$1. \quad \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 (2a_{ps})^2} = \frac{m_e v^2}{a_{ps}} .$$

Отличие от «водородной» формулы заключается в коэффициенте 2, обусловленном тем, что положительный заряд находится не в центре масс.

$$2. \quad m_e v a_{ps} = \hbar .$$

$$3. \quad m_e^2 v^2 a_{ps}^2 = \hbar^2 , \quad a_{ps}^2 = \frac{\hbar^2}{m_e^2 v^2} ,$$

$$\begin{aligned} \frac{e^2 m_e^2 v^2}{16\pi\epsilon_0 \hbar^2} &= \frac{m_e v^2}{a_{ps}} , \quad a_{ps} = \frac{16\pi\epsilon_0 \hbar^2 m_e v^2}{e^2 m_e^2 v^2} , \\ a_{ps} &= 4 \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m_e} = 4a_0 . \end{aligned} \quad (3)$$

Если признать достоверным результат (2), то результат (3) будет недостоверным, следовательно, будет недостоверным апробированный на атоме водорода метод, следовательно, будет недостоверным результат (1), следовательно, будет недостоверным результат (2).

Если признать достоверным результат (3), то результат (2) будет недостоверным.

Таким образом, результат (2) недостоверен в любом случае.

Попытка «спасти» результат (2)

Для этого можно воспользоваться прецедентом, создаваемым куперовской парой электронов, для которого квант момента импульса приписывается не каждому электрону, а их паре. При этом в соответствии с предыдущей схемой рассуждений (начиная с п. 2, так как п. 1 остается без изменений):

$$2. \quad 2m_e v a_{ps} = \hbar.$$

$$3. \quad 4m_e^2 v^2 a_{ps}^2 = \hbar^2, \quad a_{ps}^2 = \frac{\hbar^2}{4m_e^2 v^2},$$

$$\frac{e^2 4m_e^2 v^2}{16\pi\epsilon_0 \hbar^2} = \frac{m_e v^2}{a_{ps}}, \quad a_{ps} = \frac{16\pi\epsilon_0 \hbar^2 m_e v^2}{e^2 4m_e^2 v^2},$$

$$a_{ps} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m_e} = a_0.$$

Попытка не удалась. Этот результат хуже всех других. Между прочим, он еще и компрометирует значение кванта магнитного потока [2] в пользу первоначального варианта Ф. Лондона (тоже вычисленного полуклассическим методом).

Замечание о методике

Как было отмечено выше, минимальный размер атома позитрония (боровский радиус позитрония) определяли в соответствии с методикой задачи двух тел.

В задаче двух тел решаются два дифференциальных уравнения:

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_{cm}}{dt^2} = 0$$

и

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2},$$

где $\mathbf{r}_{cm}$ – радиус-вектор центра масс, $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ – сила притяжения между материальными точками, $\mathbf{r}$ – вектор смещения, m – приведенная масса

$$m = \frac{1}{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (4)$$

Решения этих двух дифференциальных уравнений

$$\mathbf{r}_1(t) = \mathbf{r}_{cm}(t) + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{r}(t),$$

$$\mathbf{r}_2(t) = \mathbf{r}_{cm}(t) - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{r}(t),$$

где $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ – радиус-векторы тел.

В рассматриваемом частном случае

$$\begin{aligned} m_1 &= m_2, \\ \mathbf{r}_{cm} &= 0, \\ \mathbf{r}_1 &= -\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}/2. \end{aligned}$$

Поэтому решения сводятся к тавтологии:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1(t) &= 0 + \frac{1}{2}\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_1(t), \\ \mathbf{r}_2(t) &= 0 - \frac{1}{2}\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_2(t). \end{aligned}$$

Из этого следует, что в рассматриваемом частном случае методика задачи двух тел является избыточной и с успехом может быть заменена на решение задачи движения одного из тел, движущегося относительно центра масс. Это позволяет получить более наглядные и очевидные решения (1) и (3) без избыточного формализма с приведенной массой и вектором смещения.

Представленные рассуждения о методике могут не представлять серьезной ценности для классической механики. Однако, как будет показано дальше, они оказываются весьма кстати для квантовой механики.

Квантовое рассмотрение

Выше двукратно уточненное значение радиуса позитрония установлено полуклассическим методом. Однако позитроний является квантовым объектом, а классическая механика квантовой – не указ. Поэтому далее выполняется квантовомеханическое рассмотрение. За основу взяты хрестоматийные решения [3]. Последующее изложение ведется в СГС в ее гауссовой форме, как и в указанном источнике.

Уравнение Шредингера для системы двух взаимодействующих частиц (электрона и позитрона) имеет вид [3]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U(\mathbf{r})\psi = E\psi. \quad (5)$$

Здесь m – приведенная масса (4), $\mathbf{r}$ – вектор смещения.

В решении задачи двух частиц квантовая механика заимствовала у теоретической механики принцип задачи двух тел. В этой связи во избежание двойных стандартов уместно учесть приведенное выше замечание о методике в части нахождения решения задачи двух тел в виде эквивалентного решения для одного из тел, движущегося относительно *неподвижного центра масс*, тем более что существует достоверное квантовомеханическое решение для случая сферически симметричного силового поля, предполагающее силовой центр *неподвижным*. Последнее особенно важно, поскольку подвижность силового центра (электрического заряда) может приводить к излучению и, следовательно, изменению энергетического баланса [4].

В решении задачи двух частиц (5) рассматривается движение одной из них относительно второй (электрона относительно позитрона или наоборот),

и использовать метод сферически симметричного силового поля проблематично, поскольку силовой центр в этом случае фактически не является неподвижным (более чем).

И действительно, использование хрестоматийного решения [3] для атома водорода применительно к (5) дает

$$r = \frac{\hbar^2}{m_e^2} = \frac{\hbar^2}{(m_e/2)m_e^2} = 2a_0,$$

где a_0 – боровский радиус. На первый взгляд результат соответствует (2) и [1].

Но(!) $\mathbf{r}$ – это вектор смещения. Его модуль – это диаметр, а не радиус позитрония. Следовательно, указанное решение приводит к тому, что радиус позитрония равен боровскому радиусу водорода, что неприемлемо.

В этой связи тем более следует учесть приведенное выше замечание о методике и рассматривать движение электрона / позитрона относительно *неподвижного центра масс*.

Сила притяжения между частицами в позитронии равна

$$\frac{e_+ e_-}{4\pi\epsilon_0 (2r)^2} = \frac{e_+}{4} \frac{e_-}{4\pi\epsilon_0 r^2}, \quad (6)$$

где r – расстояние между любой из частиц и центром их масс.

Если гипотетически у позитрония исключить позитрон, а в центре масс *неподвижно* установить гипотетическую частицу с зарядом, равным четверти заряда позитрона (в соответствии с (6)), то электрон не «заметит» подмены, и характер его движения не изменится.

В этом случае потенциальная энергия электрона в системе координат, связанной с центром масс, равна

$$U = \int_{\infty}^r \frac{1}{4} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = -\frac{1}{4} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Единственное отличие рассматриваемой гипотетической системы от атома водорода состоит в том, что ее потенциальная энергия в четыре раза меньше. Следовательно, можно использовать хрестоматийное квантовомеханическое решение для атома водорода [3] с поправкой на уменьшенную вчетверо потенциальную энергию. При этом уравнение Шредингера в полярных координатах примет вид:

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} + \left(\frac{1}{4} \frac{q}{r} - \beta^2 \right) \psi = 0, \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} \beta^2 &= \frac{2m_e E}{\hbar^2}, \\ q &= \frac{2m_e e^2}{\hbar^2}. \end{aligned} \quad (8)$$

Волновая функция

$$\psi(r) = C e^{-r/a},$$

$$\frac{d\psi}{dr} = -\frac{1}{a} C e^{-r/a},$$

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} = \frac{1}{a^2} C e^{-r/a}.$$

Подстановка в (7):

$$\frac{1}{a^2} C e^{-r/a} - \frac{2}{r} \frac{1}{a} C e^{-r/a} + \left(\frac{1}{4} \frac{q}{r} - \beta^2 \right) C e^{-r/a} = 0,$$

$$\frac{1}{a^2} - \frac{2}{r} \frac{1}{a} + \frac{1}{4} \frac{q}{r} - \beta^2 = 0,$$

$$\frac{2}{a} = \frac{q}{4},$$

$$\frac{1}{a^2} = \beta^2.$$

В соответствии с (8)

$$a = 4 \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 4a_0 \left(4 \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m_e} \text{ в СИ} \right),$$

т.е. четыре боровских радиуса водорода.

Вероятность нахождения электрона / позитрона в сферическом слое между r и $r + dr$ равна произведению объема этого слоя $4\pi r^2 dr$ и объемной плотности вероятности $|\psi|^2$

$$p_r dr = 4\pi r^2 |\psi|^2 dr.$$

Здесь p_r – радиальная плотность вероятности:

$$p_r = 4\pi C^2 r^2 e^{-2r/(4a_0)}.$$

Нормировка

$$\int_0^\infty p_r dr = 4\pi C^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2r/(4a_0)} dr = 1,$$

$$4\pi C^2 \frac{4a_0}{-2} r^2 e^{-2r/(4a_0)} \Big|_0^\infty - 4\pi C^2 2 \frac{4a_0}{-2} \int_0^\infty r e^{-2r/(4a_0)} dr =$$

$$-8\pi C^2 a_0 r^2 e^{-2r/(4a_0)} \Big|_0^\infty + 16\pi C^2 a_0 \frac{4a_0}{-2} r e^{-2r/(4a_0)} \Big|_0^\infty - 16\pi C^2 a_0 \frac{4a_0}{-2} \int_0^\infty e^{-2r/(4a_0)} dr =$$

$$-8\pi C^2 a_0 r^2 e^{-2r/(4a_0)} \Big|_0^\infty - 32\pi C^2 a_0^2 r e^{-2r/(4a_0)} \Big|_0^\infty + 32\pi C^2 a_0^2 \frac{4a_0}{-2} e^{-2r/(4a_0)} \Big|_0^\infty =$$

$$-64\pi C^2 a_0^3 e^{-2r/(4a_0)} \Big|_0^\infty = 64\pi C^2 a_0^3 = 1.$$

Отсюда

$$C = \sqrt{\frac{1}{\pi(4a_0)^3}},$$

$$p_r = \frac{1}{16a_0^3} r^2 e^{-2r/(4a_0)}.$$

Максимум функции p_r находится из условия

$$\frac{dp_r}{dr} = \frac{1}{8a_0^3} r e^{-2r/(4a_0)} - \frac{1}{16a_0^3} r^2 e^{-2r/(4a_0)} \frac{2}{4a_0} = 0,$$
$$r_1 = 4a_0. \quad (9)$$

На расстоянии $4a_0$ от центра масс позитрония вероятность нахождения электрона / позитрона максимальна. Это практически вдвое больше, чем принято считать.

Заключение

В рассматриваемом частном случае методика задачи двух тел является избыточной и с успехом может быть заменена на решение задачи движения одного из тел, движущегося относительно центра масс.

Установлено, что *расчетный* минимальный радиус позитрония (расстояние от его центра масс, на котором вероятность нахождения электрона / позитрона максимальна) равен четырем, а не двум боровским радиусам водорода, как указано в литературе [1, 5].

При этом полуклассическое (3) и квантовое (9) решения не противоречат друг другу.

Список источников

1. Гольданский В.И. Физическая химия позитрона и позитрония. М. : Наука, 1968. 174 с.
2. Павлов В.Д. Магнитный поток и его квантование // Известия Уфимского научного центра РАН. 2020. № 4. С. 25–28. doi: 10.31040/2222-8349-2020-0-4-25-28
3. Сивухин Д.В. Атомная и ядерная физика. М. : Физматлит, 2002. 784 с.
4. Павлов В.Д. Энергетика излучения электрического заряда и ее следствия // Известия Уфимского научного центра РАН. 2021. № 4. С. 5–8. doi: 10.31040/2222-8349-2021-0-4-5-8
5. Попов И.П. Об одной гипотезе Д.И. Менделеева // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 32. С. 75–86. doi: 10.17223/24135542/32/6

References

1. Gol'danskiy V.I. *Fizicheskaya khimiya pozitrona i pozitroniya*. M.: Nauka, 1968. P. 174. (In Russian)
2. Pavlov V.D. Magnitnyy potok i yego kvantovaniye // *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN*. 2020. No. 4. P. 25–28. DOI: 10.31040/2222-8349-2020-0-4-25-2. (In Russian)
3. Sivukhin D.V. *Atomnaya i yadernaya fizika*. M.: Fizmatlit, 2002. P. 784. (In Russian)
4. Pavlov V.D. Energy of radiation of electric charge and its consequences // *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN*. 2021. No. 4. P. 5–8. DOI: 10.31040/2222-8349-2021-0-4-5-8 (In Russian)
5. Popov I.P. Ob odnoy gipoteze D.I. Mendeleyeva // *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya*. 2023. No. 32. P. 75-86. doi: 10.17223/24135542/32/6 (In Russian)

Сведения об авторе:

Павлов Валентин Дмитриевич – кандидат технических наук, начальник научно-информационного отдела ЗАО «Владимирский электромеханический завод» (Владимир, Россия). E-mail: pavlov.val.75@mail.ru

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Information about the author:

Pavlov Valentin D. – Ph.D. Sci., Head of the scientific and information department, Vladimir Electromechanical Plant (Vladimir, Russia). E-mail: pavlov.val.75@mail.ru

The author declares no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 04.10.2023; принята к публикации 16.04.2024
The article was submitted 04.10.2023; accepted for publication 16.04.2024

Original article

UDK 542.9

doi: 10.17223/24135542/33/3

Investigation of Some Properties of a Composite Biomaterial Based on Betulin Treat Infected Wounds and Burns

**Dmitriy A. Fedorishin¹, Abdigali A. Bakibaev², Maria V. Lyapunova³,
Altyunaray T. Takibayeva⁴, Olga V. Demets⁵, Irina A. Kurzina⁶,
Elena A. Mamaeva⁷, Madina R. Aliyeva⁸**

^{1, 2, 3, 6} Tomsk State University, Tomsk, Russia

^{4, 5} Karaganda Technical University named after Abylkas Saginov, Karaganda, Kazakhstan

⁷ Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

⁸ Karaganda University named after Y.A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan

¹ strix187@yandex.ru

² bakibaev@mail.ru

³ lyapunova.mari@mail.ru

⁴ althynarai81@mail.ru

⁵ sweetc7@mail.ru

⁶ kurzina99@mail.ru

⁷ mamaeva.elena@mail.ru

⁸ madiko8707@mail.ru

Abstract. An urgent problem of modern medicine is the problem of treatment of infected wounds, which is associated with the prevalence of wounds of various etiologies, purulent complications, high mortality, and high material costs of treatment. For the treatment of wounds most often used local effects of drugs, in particular, use a variety of coatings and dressings. Types of these dressings are quite diverse. They can be created on the basis of bioresorbable materials, contain other therapeutic substances such as enzymes, anesthetics, antibiotics in order to have a complex effect on the wound healing process. The choice of optimal local wound coatings or their effective combinations with physiotherapeutic methods of treatment of local superficial and deep wounds and prevention of wound infection remains an unsolved problem. In this regard, the creation of new wound healing preparations and wound coatings based on them seems to be very relevant.

At the moment, there are many biologically active substances suitable for the therapy of wounds and burns. These substances can have a variety of origins - both synthetic and natural. Recently, the attention of specialists to drugs of natural origin is constantly growing. Interest in the use of such drugs is justified by their high efficiency, the lack of the need for complex synthesis, a wide range of pharmacological activity, as well as the possibility of using them for a long time without complications and side effects. The specific weight and volume of production of medicines obtained by synthetic transformations of substances extracted from wild and cultivated plants is increasing worldwide. Substances of plant origin are now increasingly being used in medical products for a wide range of purposes.

One of such substances are derivatives of natural pentacyclic triterpenoid betulin extracted from birch bark. Betulin and its derivatives have high biological activity. This substance and its derivatives exhibit a complex of biologically active properties such as

wound healing, antibacterial, antitumor, hypolipidemic, hepatoprotective, antiviral and others. Betulin, overcoming resistance, induces apoptosis of malignized cells in various human cancers. It should also be noted that sufficient raw material base and biological activity of betulin put it in a number of valuable natural sources for use both in the native state and in the form of various transformation products, which makes it relevant to develop drugs based on it.

Keywords: botulin, glycoluril, carbomethoxycellulose, biomaterial, physico-mechanical properties, films, cytotoxicity, antibacterial activity

Acknowledgments: This research was funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (grant No. AP AP08856688-OT-22 “Development of methods for the extraction of natural triterpenoids from plants and their chemical transformation in order to investigate for new biologically active substances”). This study was supported by the Tomsk State University Development Programme (Priority-2030).

For citation: Fedorishin, D.A., Bakibaev, A.A., Lyapunova, M.V., Takibayeva, A.T., Demets, O.V., Kurzina, I.A., Mamaeva, E.A., Aliyeva, M.R. Investigation of Some Properties of a Composite Biomaterial Based on Betulin Treat Infected Wounds and Burns. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 33, 33–44. doi: 10.17223/24135542/33/3

Научная статья

doi: 10.17223/24135542/33/3

Исследование некоторых свойств композиционного биоматериала на основе бетулина для лечения инфицированных ран и ожогов

Дмитрий Александрович Федоришин¹,
Абдигали Абдиманович Бакибаев²,
Мария Вячеславовна Ляпунова³,
Алтынарай Темирбековна Такибаева⁴,
Ольга Владимировна Демец⁵, Ирина Александровна Курзина⁶,
Елена Андреевна Мамаева⁷, Мадина Раманкуловна Алиева⁸

^{1, 2, 3, 6} Томский государственный университет, Томск, Россия

^{4, 5} Карагандинский технический университет им. Абылкаса Сагинова,
Караганда, Казахстан

⁷ Томский политехнический университет, Томск, Россия

⁸ Карагандинский университет им. академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

¹ strix187@yandex.ru

² bakibaev@mail.ru

³ lyapunova.mari@mail.ru

⁴ althynarai81@mail.ru

⁵ sweetc7@mail.ru

⁶ kurzina99@mail.ru

⁷ mamaeva.elena@mail.ru

⁸ madiko8707@mail.ru

Аннотация. Актуальной проблемой современной медицины является проблема лечения инфицированных ран, что связано с распространенностью ран различной этиологии, гнойными осложнениями, высокой летальностью и большими материальными затратами на лечение. Для лечения ран чаще всего применяют местное воздействие лекарственных препаратов, в частности используют различные покрытия и повязки. Виды таких повязок весьма разнообразны. Они могут создаваться на основе биорезорбируемых материалов, содержать другие лечебные вещества, такие как ферменты, анестетики, антибиотики, чтобы оказывать комплексное воздействие на процесс заживления ран. Выбор оптимальных местных раневых покрытий или их эффективных сочетаний с физиотерапевтическими методами лечения местных поверхностных и глубоких ран и профилактики раневой инфекции остается нерешенной проблемой. В связи с этим создание новых ранозаживляющих препаратов и раневых покрытий на их основе представляется весьма актуальным.

В настоящее время существует множество биологически активных веществ, пригодных для терапии ран и ожогов. Эти вещества могут иметь самое разное происхождение – как синтетическое, так и природное. В последнее время внимание специалистов к препаратам природного происхождения постоянно растет. Интерес к использованию таких препаратов обоснован их высокой эффективностью, отсутствием необходимости сложного синтеза, широким спектром фармакологической активности, а также возможностью их длительного применения без осложнений и побочных эффектов. Удельный вес и объем производства лекарственных средств, полученных путем синтетических превращений веществ, выделенных из дикорастущих и культурных растений, растут во всем мире. Вещества растительного происхождения в настоящее время все чаще используются в медицинских препаратах самого разного назначения.

Одним из таких веществ являются производные природного пентациклического тритерпеноида бетулина, добываемого из коры березы. Бетулин и его производные обладают высокой биологической активностью, проявляют комплекс биологически активных свойств, таких как ранозаживляющее, антибактериальное, противоопухолевое, гиполипидемическое, гепатопротекторное, противовирусное и др. Бетулин, преодолевая резистентность, индуцирует апоптоз малигнизированных клеток при различных видах рака человека. Следует также отметить, что достаточная сырьевая база и биологическая активность бетулина ставят его в ряд ценных природных источников для использования как в нативном состоянии, так и в виде различных продуктов трансформации, что делает актуальной разработку лекарственных препаратов на его основе.

Ключевые слова: бетулин, гликолурил, карбометоксицеллюлоза, биоматериал, физико-механические свойства, пленочные материалы, цитотоксичность, антибактериальная активность

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP AP08856688-OT-22 «Разработка методов выделения природных тритерпеноидов из растений и их химической трансформации с целью поиска новых биологически активных веществ») и Программы развития Томского государственного университета (Приоритет 2030).

Для цитирования: Федоришин Д.А., Бакибаев А.А., Ляпунова М.В., Такибаева А.Т., Демец О.В., Курзина И.А., Мамаева Е.А., Алиева М.Р. Исследование некоторых свойств композиционного биоматериала на основе бетулина для лечения инфицированных ран и ожогов // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 33. С. 33–44. doi: 10.17223/24135542/33/3

Introduction

The World Health Organization affirms that burns and injuries are a global public health problem. An estimated 180000 deaths annually are caused by this type of injury all over the world. Currently, many biologically active substances, including the popular natural ones to treat wounds and burns have been developed [1, 2].

One of the promising natural substances is betulin isolated from birch bark [3]. Betulin is a natural pentacyclic lupane-type triterpenoid with the proven antimicrobial and antiviral properties. Betulin has no the toxic effect.

Betulin has the sufficient raw material base and a broad spectrum biological activity. Consequently, it is the valuable natural source, and it may be used in its native state and in form of the various transformation products or as part of composition [4, 5].

Results and discussion

Results on the mechanical tests of composite biomaterial samples

One of the research objectives was to select some adjuvants for the composite biomaterial. CMC-Na is commercially available in various degrees of substitution. The aim of the physical-mechanical tests of the composite biomaterial samples was to study the effect of the degree of substitution and the CMC-Na molecular weight on the mechanical film strength [6, 7]. These films have been formed after the drying of composite biomaterial.

As a result, 5 samples with CMC-Na included in their composition with different molecular weights and degrees of substitution have been developed [8]. Each sample has been carefully placed on the Petri dish. After the drying of each sample, a polymer film has been carefully peeled out the Petri dish bottom and cut into the equal rectangular strips. Then the obtained strips have been tested on a tensile testing machine [9, 10].

These tests have determined differences in the mechanical properties of the obtained samples of No. 1-5. The measurement has demonstrated that sample No. 5 had the worst strength and the elastic characteristics. In contrast, samples of No. 1 and 2 had the best strength and elastic characteristics of all the samples (Table).

Thus, it could be concluded that samples of No. 3 and No. 4 had less strain capacity than samples of No. 1 and No. 2 had. The total tensile strain before rupture of samples of No. 1 and No. 2 was 0.87 and 0.92 mm, respectively, while sample No. 5 was 0.18 mm ($p < 0.05$).

It might be stated that the elongation values before rupture in samples of No.1 and No. 2 did not statistically differ from each other ($p > 0.05$), but sample No. 1 exceeded sample No 2 in the tensile strength value ($p < 0.05$). The strength to break sample No. 3 was higher ($p < 0.05$) than for other samples. However, the strength to break sample No. 5 was less than for the others ($p < 0.001$).

The composite films based on betulin depending on degree of substitution and molecular weight of CMC-Na

No.	Molecular Weight	Degree of Substitution	Drying Conditions
1	90,000	0.7	Air
2	90,000	0.7	Vacuum
3	250,000	0.7	Air
4	250,000	0.9	Air
5	250,000	1.2	Air

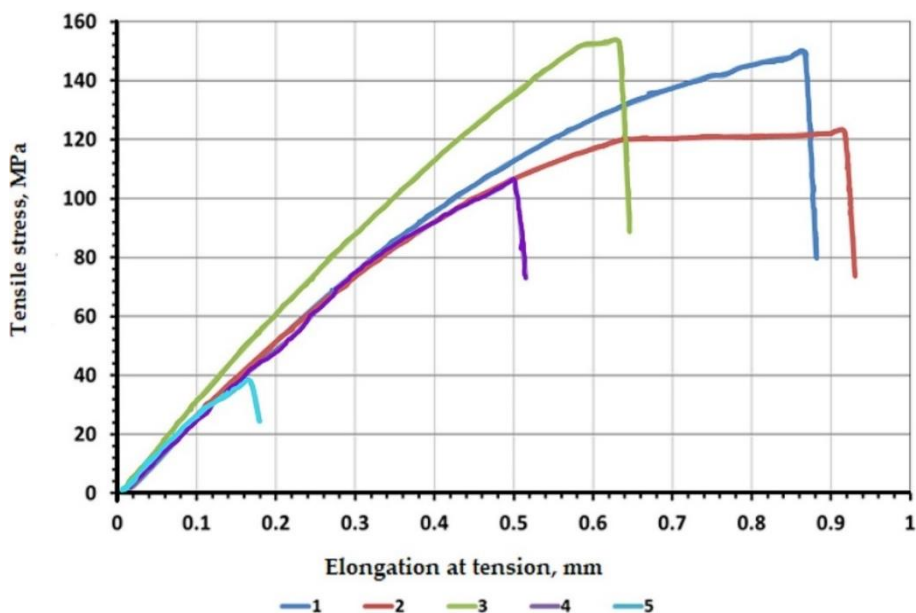


Fig. 1. Mechanical properties of samples. The highest tensile stress to rupture is seen in Sample No. 3 ($p < 0.05$). The values of elongation to rupture in samples No. 1 and 2 do not statistically differ from each other ($p > 0.05$), however, sample No. 1 slightly exceeds sample No. 2 in terms of tensile resistance ($p < 0.05$). The sample numbers correspond to the sample numbers in Table

The Figure 1 have illustrated that the mechanical tests determined a correlation between the degree of CMC-Na substitution and the strength sample characteristics [11].

The film samples containing CMC-Na with a degree of substitution of 0.7 had the highest strength characteristics. These samples were characterized by the highest elongation and averaged elastic modulus. It has been found that the low degree of CMC-Na substitution led to the higher film tensile strength [12].

The physical and mechanical properties of the solid dosage forms to treat the infected wounds are a significant characteristic of their technical and medical value. Hence, in order to determine these properties is the most important test. Thus, each solid dosage form should be tested. The usability of the obtained films for the wound therapy has directly depended on their mechanical properties: load,

duration of their action, the environmental humidity and other factors [13]. The effect of these parameters on usability of the wound dressings should be included to select the adjuvant structural substances for their manufacture.

The physical and mechanical tests have determined the tensile strength and strain. The studied samples were films consisting of the biologically active organic substances. In order to prepare samples, the component solution of sample No. 2 has been under the vacuum degassing. Thus, a value of the total strain before rupture has been slight increased. However, the statistically significant differences have not been found between sample No. 2 and No. 1. The vacuum degassing has not used for these samples [14].

In this regard, we considered the use of vacuum to be inexpedient and economically unprofitable.

Investigation of antibacterial activity

The antibacterial activity of films obtained by drying of the composite bio-material samples has been examined with using a modified well-diffusion method.

The studied ABD sample (composite material sample without miramistin) (Figure 2) has demonstrated the antibacterial activity against gram-negative microflora (*Escherichia coli*). In addition, the activity sample level against gram-negative microflora has not differed from the control ($p > 0.05$).

The activity has not been found against gram-positive microflora (*Staphylococcus aureus*). The inhibition zones have not been observed.

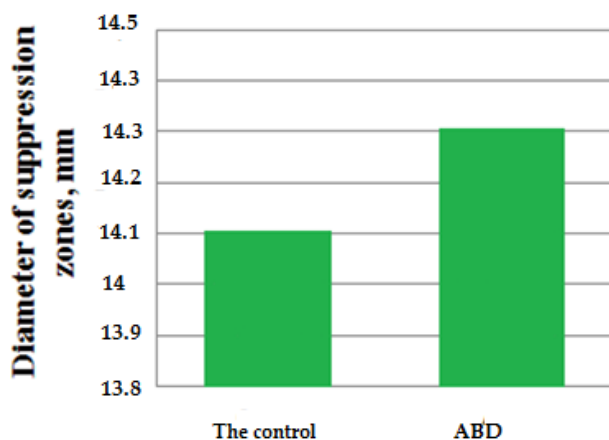


Fig. 2. The antibacterial activity level of samples against gram-negative microflora

The figure has illustrated that the antibacterial activity of the ABD sample has not differed from the control ($p > 0.05$).

The inhibition zones of *Escherichia coli* growth have averaged 14.3 mm for the sample dosage form (ABD), and 14.1 mm for the 10 mg/ml aqueous solution of the miramistin substance. The value for the ABD sample is higher than for the control sample.

It could be stated that very urgent problem is to constantly introduce the new antibacterial drugs into the clinical practice, and also lack of literature data on effectiveness of the full range of the modern antibiotics used in medicine [15].

The microbial resistance to antibiotics has been constantly increasing and varying from year to year. As a result, it might be hypothesized that a studied strain of *Staphylococcus aureus* has developed resistance to miramistin.

The extraneous microflora has not been defined on the nutrient medium. The entire lawn and colonies have been attributed to the test objects by the morphological features.

Investigation on cytotoxicity of the composite biomaterial

This investigation has examined the cytotoxicity of some composite sample biomaterials by the MTT test. A sample of the composite biomaterial has been used as a positive control without the ABD miramistin. The standard complete nutrient medium for this cell line has been applied as a negative control (CM). And a sample with ABD + MRM miramistin in its composition has been also utilized.

The experiment has included the sample solutions in the complete nutrient medium with concentrations of 7 mg/mL; 0.7 mg/mL; 0.07 mg/mL; 0.007 mg/mL; 0.0007 mg/mL; 0.00007 mg/mL and 0.000007 mg/mL. The incubation duration of the fibroblast culture with the sample was 48 h, 72 h and 120 h.

As a result, this experiment has found that the studied sample of ABD+MRM composite biomaterial had cytotoxicity (Figure 3). Its cytotoxicity has been defined to be higher than complete nutrient media ($p < 0.05$).

The effect has been observed at a sample concentration of 7 mg/mL. If the number of live cells in the negative control sample was taken as 100%, the sample should reduce their number by 50%.

In contrast, the ABD positive control sample in the working concentration has showed the absence of any cytotoxicity and a significant increase in the fibroblast proliferation. Thus, it could be determined by an increase in the optical density by 90% (Figure 3). It has been confirmed statistically ($p < 0.05$). It should be pointed out that effect was observed in a sample concentration of 7 mg/mL. The increase of proliferation in other concentrations has not differed from the control.

It has been determined that the greatest effects of both samples have been recorded at incubation for 48 h. Many dead cells have been found in all cultures at incubation for 72 h. All results have not differed from the negative control ($p > 0.05$) at incubation for 120 h.

The higher effects of both samples of (CM at 7 mg/mL) and the positive control sample (ABD) have been determined at incubation for 48 h.

A complete medium has been used as a negative control. A sample of the same composition without miramistin has been applied as a positive control.

The sample (ABD+MRM) has been shown to be cytotoxic ($p < 0.05$). In contrast, the positive control sample (ABD) had no cytotoxicity and increased the fibroblast proliferation ($p < 0.05$).

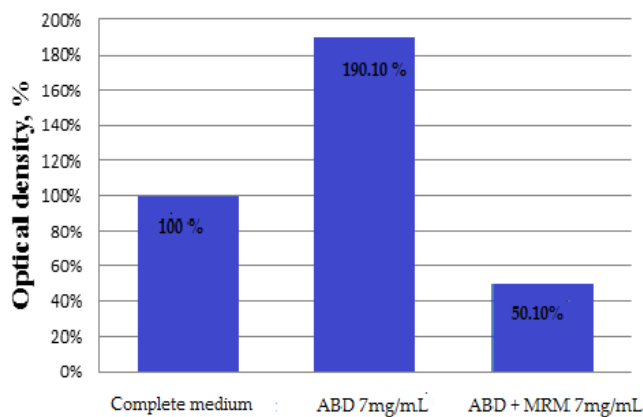


Fig. 3. Cytotoxicity level of the prototype solid dosage form

Thus, the experiment has determined that the sample dosage form (ABD + MRM) with miramistin had cytotoxicity against fibroblasts. However, a sample (ABD) of a similar composition without miramistin has accelerated the fibroblast proliferation.

The literature data have described that betulin in a dosage form had the regenerative properties, directly affecting on the fibroblast proliferation and indirectly on collagen synthesis [16–18]. It might be stated that miramistin had a toxic effect on fibroblasts. Thus, the use of miramistin causes the slower reparation processes for the damaged tissues.

Thus, the research results have demonstrated that inclusion of miramistin in the sample dosage form led to an increase in its toxicity.

Experimental part

Extraction of betulin from birch bark

The microwave activation method has been used to isolate betulin from birch bark [19, 20]. Extraction has been performed in a microwave oven. The birch bark has been extracted by 20% sodium hydroxide solution with butanol.

The reaction mixture has been placed in a microwave reactor for 9 min. Then a reaction mixture has been filtered from the non-hydrolyzed birch bark residue on the Büchner funnel. The raw betulin has been precipitated with an aqueous-alcoholic mixture, separated by filtration and dried to a constant weight in a drying chamber at 60°C.

The product has been recrystallized in isopropanol (m.p. of 243°C). The yield of betulin was 18%.

Synthesis of glycoluril

This investigation has showed that the synthesis of glycoluril has been performed by reaction of glyoxal and urea with using the sulfuric acid as a catalyst.

The application of this method has provided conditions where the urea did not decompose [21].

In order to obtain glycoluril, 300 g (5 mol) of urea and 300 g of water have been loaded into a 1 L three-neck flask equipped with a stirrer, a dropping funnel and a reflux condenser. After dissolution of urea with the constant stirring, 27 ml (0.5 mol) of the concentrated sulfuric acid ($d = 1.84$; $C = 98\%$) and 290 g (2 mol) of 40% aqueous glyoxal solution have been added. Then the reaction mixture has been heated to boiling, and boiled for 20 min. Thereafter the reaction mixture has been cooled to a room temperature. The residue has been filtered by the vacuum filtration, washed with 300 mL water and dried at a room temperature. The result was 242 g of the white crystalline powder. The product yield was 85%.

The obtaining of film materials

The composite film materials have been prepared from aqueous solutions of glycoluril. Their purity was less 99.0%. The percent concentrations were 0.01 and 0.05 with using the following technology. At the first stage, 500 g of a 0.5% solution have been prepared by adding a sample (2.5 g) weighed on an A&D HR-250AZG analytical balance (A&D SCALES Co., LTD, Tokyo, Japan) to 500 ml volumetric flask and brought to the mark with distilled water.

The 0.5% aqueous solution has been further diluted to concentrations of 0.01 and 0.05 wt % in 45 ml glass weighing bottle (KSH 34/12) to obtain a total mass of each solution of 40 g.

At the second stage, to 0.2 g of a film-forming compound Na-CMC with the appropriate molecular weight and degree of substitution (Acros Organics BVBA, Belgium), the 1 ml of miramistin at a concentration of 10 mg/ml, an aqueous solution of glycoluril at a concentration of 0.01 wt. % and 0.5% water-alcohol solution of betulin up to a total solution weight of 10 g have been added, and then solutions have been homogenized at room temperature for 30 min with using an IKA RCT basic magnetic stirrer (IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Germany) equipped with a built-in temperature controller at 25°C. The solutions have been placed into Petri dishes CHBN-2 (100×20 mm by GOST 23932-90) and dried in a vacuum drying chamber LT-VO/50 (Labtech LLC, Moscow, Russia) for 8 h at 25°C and a residual pressure no more 50 mbar with using a Buchi V-710 vacuum pump equipped with a vacuum controller (BUCHI Labortechnik AG, Flawil, Switzerland).

Investigation on the physical and mechanical properties of film materials

In order to study the physical and mechanical properties of the composite biomaterial samples, an Instron 3347 tensile machine has been used.

Five samples have been tested with CMC-Na of different molecular weight and degree of substitution. After drying of the composition, the obtained polymer film has been carefully separated from the Petri dish bottom and cut into rectangles of 50 mm long and 30 mm wide. The geometric dimensions of the samples have

been measured to an accuracy of 0.1 mm. Thickness of each sample has been measured on three points with using a digital micrometer, and its accuracy was 0.01 mm.

Conclusions

1. A composition of the biomaterial based on betulin as a solid dosage form to treat the infected wounds and burns has been developed.

2. As a result, the physical and mechanical tests for films with CMC-Na having the different molecular weight and degree of substitution have found that the sample containing CMC-Na with degree of substitution (0.9) and molecular weight (250000 g/mol.) had the highest strength.

3. The investigation on the antibacterial activity of the composite biomaterial has showed that it had the antibacterial activity against *Escherichia coli*.

4. The studied sample of composite biomaterial containing miramistin had the cytotoxicity.

5. However, a similar sample of the composite biomaterial without miramistin had no cytotoxicity and has accelerated the fibroblast proliferation increasing their number in culture by 90% compared to the negative control.

References

1. Lo, Z.J.; Lim, X.; Eng, D.; Car, J.; Hong, Q.; Yong, E.; Zhang, L.; Chandrasekar, S.; Tan, G.W.; Chan, Y.M.; et al. Clinical and economic burden of wound care in the tropics: A 5-year institutional population health review. *Int. Wound J.* 2020, *17*, 790–803. doi: 10.1111/iwj.13333
2. Choi, Y.; Banerjee, A.; McNish, S.; Couch, K.S.; Torralba, M.G.; Lucas, S.; Tovchigrechko, A.; Madupu, R.; Yooseph, S.; Nelson, K.E.; et al. Co-occurrence of Anaerobes in Human Chronic Wounds. *Microb. Ecol.* 2019, *77*, 808–820. doi: 10.1007/s00248-018-1231-z
3. Broughton, G., 2nd; Janis, J.E.; Attinger, C.E. Wound healing: An overview. *Plast. Reconstr. Surg.* 2006, *117*, 1–32. doi: 10.1097/01.prs.0000222562.60260.f9
4. Janis, J.E.; Harrison, B. Wound healing: Part, I. basic science. *Plast. Reconstr. Surg.* 2016, *138*, 9S–17S. doi: 10.1097/prs.0000000000002773
5. Takeo, M.; Lee, W.; Ito, M. Wound healing and skin regeneration. *Cold Spring Harb. Perspect. Med.* 2015, *5*, 1–12. doi: 10.1101/cshperspect.a023267
6. Steed, D.L. Wound-healing trajectories. *Surg. Clin. N. Am.* 2003, *83*, 547–555. doi: 10.1016/s0039-6109(02)00208-6
7. Weber, J.M.; Tompkins, D.M. Improving survival: Infection control and burns. *AACN Clin. Issues Crit. Care Nurs.* 1993, *4*, 414–423.
8. Atiyeh, B.S.; Ioannovich, J.; Al-Amm, C.A.; El-Musa, K.A. Management of Acute and Chronic Open Wounds: The Importance of Moist Environment in Optimal Wound Healing. *Curr. Pharm. Biotechnol.* 2005, *3*, 179–195. doi: 10.2174/1389201023378283
9. Bakibaev, A.A.; Lyapunova, M.V.; Takibayeva, A.T.; Mamaeva, E.A.; Demets, O.V.; Aliyeva, M.R.; Malkov, V.S. *Methods of Preparation, Purification and Identification of Betulin and Related Compounds*; Publishing House Sanat-polygraphy: Karaganda, Kazakhstan, 2021; 179 p.
10. Xu, S.; Gantzel, P.K.; Clark, L.B. Glycoluril. *Acta Crystallogr.* 1994, *50*, 1988–1989. doi: 10.1107/s0108270194006955
11. Panshina, S.Y.; Ponomarenko, O.V.; Bakibaev, A.A.; Malkov, V.S. Analysis of X-ray structural characteristics of glycoluril and its derivatives. *J. Struct. Chem.* 2020, *61*, 1389–1432. doi: 10.26902/JSC_id60644

12. Salama, H.E.; Aziz, M.S.A.; Alsehli, M. Carboxymethyl cellulose/sodium alginate/chitosan biguanidine hydrochloride ternary system for edible coatings. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019, 139, 614–620. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.08.008
13. Javanbakht, S.; Shaabani, A. Carboxymethyl cellulose-based oral delivery systems. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019, 133, 21–29. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.04.079
14. Zhang, D.M.; Xu, H.G.; Wang, L.; Li, Y.J.; Sun, P.H.; Wu, X.M.; Wang, G.J.; Chen, W.M.; Ye, W.C. Betulinic Acid and its Derivatives as Potential Antitumor Agents. *Med. Res. Rev.* 2015, 35, 1127–1155. doi: 10.1002/med.21353
15. Bakibaev, A.A.; Tuguldurova, V.P.; Lyapunova, M.V.; Ivanov, V.V.; Kaidash, O.A.; Udut, E.V.; Bukterov, M.V.; Buiko, E.E.; Kasyanova, A.S.; Malkov, V.S. Anti-adhesive effect of composite film materials based on the modified glycoluryl sodium salt of carboxymethylcellulose. *Mod. Technol. Med.* 2021, 12, 35–41. doi: 10.17691/stm2021.13.1.04
16. Krasutsky, P.A. Birch bark research and development. *Nat. Prod. Rep.* 2006, 23, 919–942. doi: 10.1039/b606816b
17. Moghaddam, M.G.; Ahmad, F.B.H.; Samzadeh-Kermani, A. Biological Activity of Betulinic Acid: A Review. *Pharmacol. Pharm.* 2012, 3, 119–123. doi: 10.4236/pp.2012.32018
18. Małaczewska, J.; Kaczorek-Łukowska, E.; Kaziński, B. High cytotoxicity of betulin towards fish and murine fibroblasts: Is betulin safe for nonneoplastic cells. *BMC Vet. Res.* 2021, 17, 198–211. doi: 10.1186/s12917-021-02905-x
19. Demets, O.V.; Takibayeva, A.T.; Kassenov, R.Z.; Aliyeva, M.R. Methods of betulin extraction from birch bark. *Molecules.* 2022, 27, 3621. doi: 10.3390/molecules27113621
20. Takibayeva, A.T.; Kassenov, R.Z.; Demets O.V.; Zhumadilov, S.S.; Bakibayev, A.A. Derive betulin from kyrgyz birch bark (*Betula kirghisorum*) through alkaline hydrolysis and microwave radiation methods. *Rep. Natl. Acad. Sci. Repub. Kazakhstan.* 2021, 4, 87–92. doi: 10.32014/2021.2518-1483.63
21. Bakibaev, A.A.; Mamaeva, E.A.; Yanovsky, V.A.; Yagovkin, A.Yu.; Bystritsky, E.L. *Preparative Methods of Synthesis of Nitrogen-Containing Compounds Based on Urea*; Tomsk: Agraf-Press, 2007; 164 p.

Information about the authors:

Fedorishin Dmitriy A. – Junior Researcher at the Center for Research in Materials and Technology, Assistant at the Department of Natural Compounds, Pharmaceutical and Medicinal Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: strix187@yandex.ru

Bakibaev Abdigali A. – Doctor of Chemical Sciences, Leading Researcher at the Laboratory of Organic Synthesis, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: bakibaev@mail.ru

Lyapunova Maria V. – Junior Researcher at the Laboratory of Organic Synthesis, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: lyapunova.mari@mail.ru

Takibayeva Altynaray T. – Candidate of Chemical sciences, Head of the Department of Chemistry and Chemical Technology, Karaganda Technical University named after Abylkas Saginov (Karaganda, Kazakhstan). E-mail: althynarai81@mail.ru

Demets Olga V. – Master of Chemistry, Senior Teacher, Karaganda Technical University named after Abylkas Saginov (Karaganda, Kazakhstan). E-mail: sweetc7@mail.ru

Kurzina Irina A. – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Natural Compounds, Pharmaceutical and Medicinal Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kurzina99@mail.ru

Mamaeva Elena A. – Candidate of Chemical sciences, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: mamaeva.elena@mail.ru

Aliyeva Madina R. – Doctoral student at the Department of Inorganic and Technical Chemistry, Karaganda University named after Y.A. Buketov (Karaganda, Kazakhstan). E-mail: madiko8707@mail.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Сведения об авторах:

Федоришин Дмитрий Александрович – младший научный сотрудник центра исследований в области материалов и технологий, ассистент кафедры природных соединений, фармацевтической и медицинской химии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: strix187@yandex.ru

Бакибаев Абдигали Абдиманатович – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории органического синтеза Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: bakibaev@mail.ru

Ляпунова Мария Вячеславовна – младший научный сотрудник лаборатории органического синтеза Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: lyapunova.mari@mail.ru

Такибаева Алтынарай Темирбековна – кандидат химических наук, заведующая кафедрой химии и химической технологии Карагандинского технического университета им. Абылкаса Сагинова (Караганда, Казахстан). E-mail: althynarai81@mail.ru

Демец Ольга Владимировна – магистр химии, преподаватель химии Карагандинского технического университета им. Абылкаса Сагинова (Караганда, Казахстан). E-mail: sweetc7@mail.ru

Курзина Ирина Александровна – доктор физико-математических наук, доцент, заведующая кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kurzina99@mail.ru

Мамаева Елена Андреевна – кандидат химических наук, Томский политехнический университет (Томск, Россия). E-mail: mamaeva.elena@mail.ru

Алиева Мадина Раманкуловна – докторант кафедры неорганической и технической химии Карагандинского университета им. Е.А. Букетова (Караганда, Казахстан). E-mail: madiko8707@mail.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

*The article was submitted 23.07.2023; accepted for publication 16.04.2024
Статья поступила в редакцию 23.07.2023; принята к публикации 16.04.2024*

Научная статья

УДК 631.8

doi: 10.17223/24135542/33/4

Положительные эффекты гумата натрия на физические и морфологические свойства пшеницы сорта «Навруз»

**Махина Имомалиевна Солихова¹, Абдулло Тоирович Ходжаев²,
Ирина Александровна Курзина³, Елена Борисовна Дайбова⁴,
Тоир Абдулло Ходжазода⁵**

^{1, 2, 3, 4} *Томский государственный университет, Томск, Россия*

⁴ *Сибирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства
и торфа – филиал СФНЦА РАН, Томск, Россия*

⁵ *Таджикский национальный университет, Душанбе, Таджикистан*

¹ *solihovamahina@gmail.com*

² *abdullo1997asa@gmail.com*

³ *kurzina99@mail.ru*

⁴ *edaibova@yandex.ru*

⁵ *toir.hodzhaiev.62@mail.ru*

Аннотация. Представлены результаты изучения влияния гуматов на энергию прорастания, всхожесть и морфологические свойства: длину корня и проростка, массу проростка, вес корней и их количество, развитие корневой системы, выработку ферментов, повышающих устойчивость растения к неблагоприятным условиям, усвоение азота, синтез хлорофилла, сахаров, витаминов, аминокислот, ускорение дыхания у растений.

Проведена предпосевная обработка семян яровой пшеницы гуматом натрия и проанализированы результаты развития растения на разных стадиях роста. Обработке гуматом натрия подвергались семена яровой пшеницы сорта «Навруз» таджикской селекции, выведенной Л. Карамхудоевым и А.Ф. Лошкаревой (Институт сельского хозяйства Таджикистана) в 1982 г.

У сорта пшеницы «Навруз» длина стебля 90 см, колос веретеновидной формы, рыхлый, крупный. Колосовые чешуи ланцетные, плечо прямое, зубец 5–6 мм, ости, сильно расходящиеся в стороны, зазубренные зерна мелкие (5–6 мм), овальной формы, с неглубокой бороздой, масса 1 000 семян равна 34,3–41 г. Эта селекция таджикской пшеницы устойчива к засухе, способна расти и развиваться в жарком сухом климате, адаптирована к недостатку воды и может использовать доступную влагу в почве. Устойчива к стрессу от жары.

Проведена оценка трех различных концентраций гумата натрия: 0,001, 0,002, 0,003%. Проращивание проводилась по ГОСТ 12038–84 «Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести». Проращивание проводилось в термостате марки ТСО-1/80 при постоянной температуре 20°C.

Семена раскладывали в чашки Петри по 25 штук в трех повторностях. Была определена энергия прорастания на 3-и сутки и всхожесть на 7-е сутки. Определены морфологические характеристики образцов – длина и масса проростков, длина и масса корней. Из полученных результатов можно сделать вывод, что обработка данным препаратом с концентрацией 0,002 и 0,003% показала положительный эффект.

Ключевые слова: гумат натрия, биорегуляторы растений, энергия прорастания, всхожесть, морфологические свойства

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Федерального проекта «Передовые инженерные школы».

Для цитирования: Солихова М.И., Ходжаев А.Т., Курзина И.А., Дайбова Е.Б., Ходжазода Т.А. Положительные эффекты гумата натрия на физические и морфологические свойства пшеницы сорта «Наврुз» // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 33. С. 45–53. doi: 10.17223/24135542/33/4

Original article

doi: 10.17223/24135542/33/4

Positive effects of humic preparation on physical and morphological properties of “Navruz” wheat variety

Makhina I. Solikhova¹, Abdullo T. Khodzhaev², Irina A. Kurzina³, Elena B. Daybova⁴, Toir A. Khojazoda⁵

^{1, 2, 3, 4} *Tomsk State University, Tomsk, Russia*

⁴ *Siberian Research Institute of Agriculture and Peat – Branch of SFNCA RAS, Tomsk, Russia*

⁵ *Tajik National University, Dushanbe, Tajikistan*

¹ *solihovamahina@gmail.com*

² *abdullo1997asa@gmail.com*

³ *kurzina99@mail.ru*

⁴ *edaibova@yandex.ru*

⁵ *toir.hodzhaiev.62@mail.ru*

Abstract. The wheat variety "Navruz" has a stem length of 90 cm, spindle-shaped, loose, large ears. Spikelet scales are lanceolate, shoulder straight: tooth 5-6 mm. Awns strongly divergent, serrate grains small (5-6 mm), oval-shaped, with shallow furrow. Weight of 1000 seeds, 34.3-41.6 grams. This selection of Tajik wheat is drought tolerant, able to grow and develop in hot dry climates, adapted to water shortage and can utilize available moisture in the soil. Resistant to heat stress. Three different concentrations of sodium hamate 0.001%, 0.002%, 0.003% were evaluated. Germination was carried out according to GOST 12038-84 "Seeds of agricultural crops. Methods of germination determination" Germination was carried out in the thermostat TSO-1/80 at a constant temperature of 20 °C.

Seeds were placed in Petri dishes of 25 pieces each in three germinations. Germination energy at 3 days and germination at 7 days were determined. Determined morphological characteristics of samples - length and weight of seedlings we can conclude that treatment with this drug concentration of 0.002% and 0.003% showed positive effect. The article presents the results of studying the effect of hamates on germination energy, germination and morphological properties of root and seedling length, seedling weight, root weight and root number. Development of the root system, production of enzymes that increase the plant's resistance to unfavorable conditions.

Digestion of nitrogen so that it does not accumulate and nitrates are not produced. This stimulates the synthesis of chlorophyll, sugars, vitamins, amino acids, acceleration of respiration in plants.

We conducted pre-sowing treatment of spring wheat seeds with sodium humate and analyzed the results of plant development at different stages of growth. Seeds of spring wheat variety "Navruz" of Tajik selection, developed by L. Karamkhudoev and A.F. Loshkareva in 1982 by the Institute of Agriculture of Tajikistan, were treated with sodium humate.

Keywords: sodium humate, plant bio-regulators, germination energy, germination, morphological properties

Acknowledgments: The work was carried out with the support of the Federal project "Advanced Engineering Schools".

For citation: Solikhova, M.I., Khodzhaev, A.T., Kurzina, I.A., Daybova, E.B., Khojazoda, T.A. Positive effects of humic preparation on physical and morphological properties of "Navruz" wheat variety. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 33, 45–53. doi: 10.17223/24135542/33/4

Введение

Пшеница – самая распространенная зерновая продуктовая культура в мире. Пшеница представляется одним из ценнейших сельскохозяйственных растений, которое почти все население земного шара использует в пищу. Она имеет важнейшее значение, содержит жизненно важные элементы [1]. Как мировая зерновая культура она имеет особое значение, и с каждым годом объемы ее производства увеличиваются [2].

Ученые отметили, что предпосевная обработка семян улучшает развитие растений [3]. Увеличение урожайности и улучшение качества зерна пшеницы зависят от ряда взаимодействующих факторов [3].

Удобрения оказали положительное влияние на урожайность яровой пшеницы. Важный фактор в этом процессе – выбор правильного соотношения веществ [4]. Нормальная жизнедеятельность каждой культуры зависит от условий обеспеченности как макро-, так и микроэлементами.

Для улучшения свойств и урожайности пшеницы сельскохозяйственные производители получили новые комплексные удобрения, содержащие в своем составе не только макроэлементы (азот, фосфор, калий), но и жизненно важные микроэлементы, такие как железо, медь, селен, йод, хром, цинк [5]. Рост качества и продуктивности растений достигается путем протравливания семян с помощью регуляторов роста. Воздействие на них биостимулирующих свойств гуминовых кислот и гуминоподобных веществ вызывает значительный интерес в области биохимии растений и дает возможность вмешиваться в их естественные процессы [6]. Эффективность применения гумата натрия повышает качество продукции [7]. Предпосевная обработка семян гуминовыми препаратами способствует появлению дружных всходов, повышает густоту стояния растений, увеличивает рост растений во время вегетации. Кроме того, содержание калия в растениях после обработки этим составом увеличивается [8, 9].

Наблюдалось значительное увеличение содержания подвижной формы фосфора [10, 11]. Гуминовые соединения как биологически активные вещества изменяют проницаемость клеточных мембран, повышают активность ферментов, стимулируют процессы дыхания, синтеза белков и углеводов. Они увеличивают дыхание, синтез белков и углеводов, содержание хлорофилла, активизируют как обмен веществ и энергии в растениях, питание и фотосинтез, дыхание растений, саморегуляцию испарения воды растением, листопад, рост растений, так и минерализацию, гумификацию, обмен катионами в почве [12].

Гуминовые препараты получают из торфа или бурого угля. Гуматы являются природными стимуляторами роста растений. Гуминовые вещества активизируют работу почвенных микроорганизмов, улучшают структуру почвы, увеличивают запас влаги и воздухопроницаемость [13]. По данным исследований, после обработки растений длина корней и длина проростков оказались чувствительными во многих экспериментах. Фиксировались качество продукции, урожайность и даже увеличение содержания клейковины [14, 15].

Обработка семян растений – это поэтапный метод подготовки к посеву, который не только освобождает семена от спячки, но и активизирует действие различных биологических катализаторов, ферментов, обеспечивающих быстрый рост и развитие растений. Биологические катализаторы – ферменты, обеспечивающие процесс роста и формирование растений, развивающие их адаптацию и устойчивость к болезням [16, 17].

Как показали литературные данные, гуминовые препараты стимулируют рост растений, возможно, благодаря способности гумата натрия влиять на их гормональный статус [18], и устойчивость растений, которая достигается путем применения регуляторов роста и удобрений [19].

Экспериментальная часть

Исследование проведено в лабораторных условиях. В качестве объекта исследования использована пшеница сорта «Навруз». Были подготовлены чашки Петри с фильтровальной бумагой по ГОСТ 12026, в каждой чашке располагалось по 25 семян. Семена разложили на фильтровальной бумаге по ГОСТ 12038–84. Обработка семян выполнялась гуматом натрия с различными концентрациями: 0,001, 0,002, 0,003%. Разные виды растений реагируют на использование гуминовых удобрений по-разному, во многом отзывчивость растений зависит от условий, в которых их выращивают.

В первый день закладки опыта семена обрабатывали гуминовыми препаратами с концентрациями 0,001, 0,002 и 0,003%. Образцы, обрабатываемые препаратами с концентрациями 0,001 и 0,002%, поливали дистиллированной водой в течение 4 суток, а на 5-е и 6-е сутки гуматом натрия. При обработке препаратом с концентрацией 0,003% образцы смачивали дистиллированной водой в течение всего опыта. Для всех вариантов закладывали и контрольные образцы, которые ежедневно смачивали дистиллированной водой. Опыты проводились в трех повторностях

Результаты

Проведено изучение влияния обработки гуматом натрия на энергию прорастания, всхожесть и морфологические свойства (количество корней, длину и массу корней и проростка) пшеницы сорта «Навруз» (рис. 1, 2).

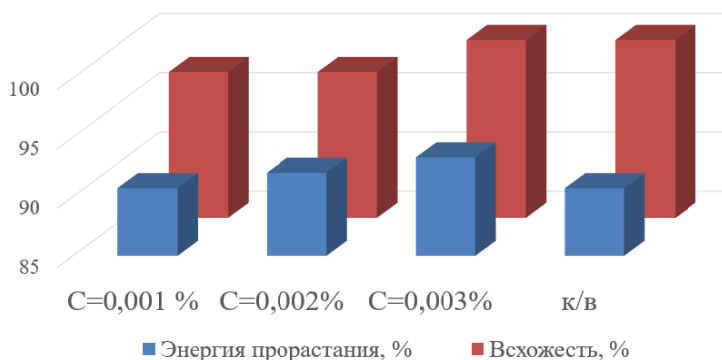


Рис. 1. Энергия прорастания и всхожесть пшеницы

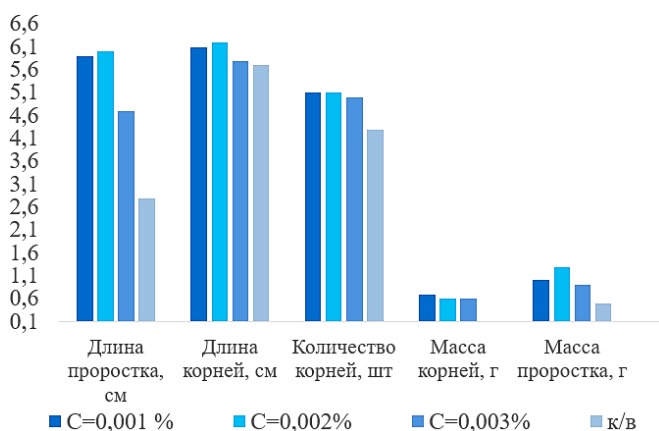


Рис. 2. Физические и морфологические свойства пшеницы

Предпосевная обработка семян является эффективным способом повышения качества посевного образца, она приводит к увеличению энергии прорастания и всхожести зерновых культур. На 3-и сутки определили энергию прорастания. Лучший результат показан при использовании гумата натрия с концентрацией 0,003% с однократной обработкой в первый день закладки опыта, далее семена ежедневно обрабатывались дистиллированной водой. На 7-е сутки была определена всхожесть, также лучший результат был определен при концентрации 0,003%.

Длины проростка и корней также были определены на 7-е сутки (рис. 3.). По сравнению с контрольным образцом у обработанных семян лучшие показатели длины проростка и длины корней наблюдались при концентрации

0,002%. Кроме того, были определены морфологические характеристики, результаты представлены в таблице.

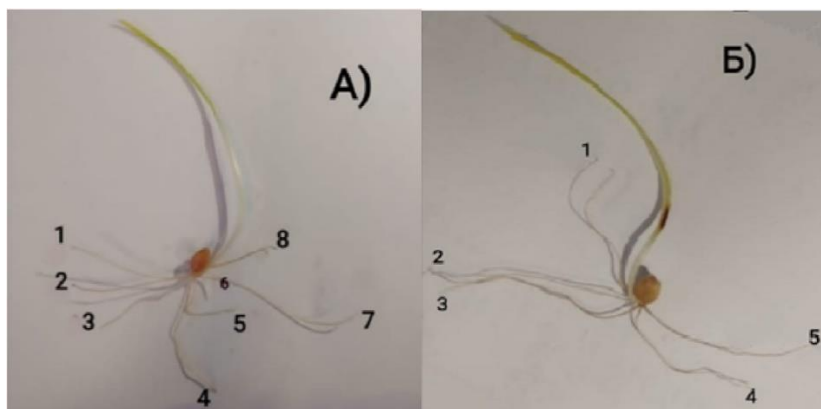


Рис. 3. Количество корней: А – обработанный вариант; Б – контрольный вариант

Результаты проведенных экспериментов

Физические и морфологические свойства пшеницы		Концентрации (С), контрольный вариант (к/в)			
№	Варианты	С = 0,001%	С = 0,002%	С = 0,003%	к/в
1	Энергия прорастания, %	90,7	92	93,3	90,7
2	Всхожесть, %	97,3	97,3	100	100
3	Длина проростка, см	5,9	6	4,7	2,8
4	Длина корней, см	6,1	6,2	5,8	5,7
5	Количество корней, шт.	5,1	5,1	5	4,3
6	Масса корней, г	0,7	0,6	0,6	0,1
7	Масса проростка, г	1,02	1,3	0,9	0,5

Заключение

Обработка зерна пшеницы сорта «Навруз» гуматом натрия позволяет увеличить всхожесть и стимулирует рост растений в начальной стадии онтогенеза. Положительные результаты выявлены при концентрациях, равных С = 0,002% и С = 0,003%.

Однократная обработка гуматом натрия с С = 0,003% стимулирует скорость прорастания семян и увлечение общей всхожести. Многократная обработка семян гуматом натрия с концентрацией С = 0,002% также показывает положительный результат: увеличение длины корня, длины проростка и количества корней по сравнению с контрольным вариантом.

Список источников

1. Семешкина П.С.; Бородина Е.С. Продуктивность яровой пшеницы в зависимости от предшественника и удобрений // Земледелие, агрохимия и почвоведение. 2022. № 2 (100). С. 24–30.

2. Агапкин А. М., Махотина И.А. К вопросу о состоянии Российского зернового рынка // Международная торговля и торговая политика. 2021. Т. 7, № 3 (27). С. 133–148.
3. Амиров М.Ф. Влияние микроэлементов и минеральных удобрений на урожайность и качество зерна яровой пшеницы // Вестник Казанского государственного аграрного университета. 2018. Т. 12, № 4. 18–20.
4. Грехова И.В., Литвиненко Н.В., Грехова В.Ю., Федотова О.В., Шерстобитов С.В. Влияние состава и доз органоминерального удобрения на продуктивность культур // Вестник КрасГАУ. 2021. № 10. С. 80–87.
5. Марьина-Чермных Г. Влияние органоминерального удобрения ЭкоОрганика на урожайность ячменя // Вестник Марийского государственного университета. Сер. Сельскохозяйственные науки. Экономические науки. 2021. Т. 7, № 2. 143–148.
6. Орешникова О.П., Кожухова Е.В. Энергия прорастания и всхожесть разных морфотипов гороха при обработке стимулятором роста // Вестник НГАУ. 2021. № 2 (59). С. 53–61.
7. Бузетти К.Д., Иванов М.В. Воздействие минеральных и органических удобрений на экосистему, качество сельскохозяйственной продукции и здоровье человека // Аграрная наука. 2020. № 338 (5). С. 80–84.
8. Ерохин А.И. Продуктивность ярового рапса при обработке семян и растений гуминовыми препаратами // Зернобобовые и крупяные культуры. 2023. № 2 (46). С. 141–147.
9. Альберт М.А., Галеев Р.Р., Ковалев Е.А. Эффективность применения гуминатрина на зерновых культурах лесостепи Новосибирского приобья // Вестник НГАУ. 2022. № 1 (62). С. 7–13.
10. Пронько В.В., Корсаков К.В., Верховцева Н.В., Пронько Н.А. Влияние листовых подкормок гуминовыми удобрениями на урожайность и качество орошаемого картофеля в Саратовском Заволжье // Аграрный научный журнал. 2023. № 6. С. 58–63.
11. Безуглова О.С., Полиенко Е.А., Горовцов А.В., Лыхман В.А. Применение гуминового удобрения BIO-Доп на черноземе обыкновенном под озимую пшеницу // Теоретическая и прикладная экология. 2015. № 1. С. 89–95.
12. Танаков Н.Т., Ирматова Ж.К., Саипова А.Ш., Жантураева Б.Т. Рост и развитие раннего картофеля в зависимости от фона питания и способов применения стимулятора роста Береке ГН в условиях юга Кыргызстана // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2019. № 153. С. 183–192.
13. Никитин Е.Б., Урюмцева Т.И., Шаров Б.А., Слатвинская О.В. Разработка технологии получения органического удобрения на основе биокаталитических процессов // Вестник Инновационного Евразийского университета. 2021. № 4 (84). С. 92–99.
14. Дмитриева Е.Д., Герцен М.М., Горелова С.В. Влияние гуминовых кислот на посевные качества кресс-салата в условиях нефтяного химия растительного сырья // Химия растительного сырья. 2019. № 4. С. 349–357.
15. Волхонов М.С., Мамаева И.А., Беляков М.М. Классификация и определение эффективности известных способов предпосевной обработки семян // Вестник НГИЭИ. 2022. № 8 (135). С. 7–19.
16. Назаров А.М., Гараньков И.Н., Туктарова И.О., Сальманова Э.Р., Архипова Т.Н., Иванов И.И., Феоктистова А.В., Простякова З.Г., Кудоярова Г.Р. Содержание фитогормонов и рост побегов у пшеницы (*Triticum durum* Desf.) под влиянием гуматов натрия в составе гранулированных органоминеральных удобрений // Сельскохозяйственная биология. 2020. Т. 55, № 5. С. 945–955.
17. Ольшанская Л.Н., Халиева А.С., Титоренко О.В., Ефремова Н.А. Влияние меди и свинца на развитие высших растений и фиторемедиацию почвы // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56, вып. 4. С. 127–130.
18. Ольшанская Л.Н., Шевляков Н.А., Баканова Е.М. Очистка почвы заволжского региона от хрома (III) с использованием высших растений и внешних физических полей // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2017. Т. 60, вып. 3. С. 90–96.

19. Варфоломеева Е.А., Резанко Е.О. Способы сдерживания развития phytophthoracinnamomi rands на представителях семейства Ericaceae в оранжереях ботанического сада Петра Великого // Биология растений и садоводство: теория, инновации. 2020. № 4 (157). С. 6–33.

References

1. Semeshkina P.S.; Borodina E.S. Productivity of spring wheat depending on the precursor and fertilizers. *Land farming, agrochemistry and soil science*. № 2 (100) 2022. 24-30.
2. Agapkin A.M.; Makhotina I.A. To the question of the state of the Russian grain market. *International Trade and Trade Policy*. 2021. Vol. 7. N. 3 (27). 133-148.
3. Amirov M. F. Influence of microelements and mineral fertilizers on yield and grain quality of spring wheat. *Vestnik of the Kazan State Agrarian University*. Vol. 12 N. 4. 2018. 18-20.
4. Grekhova I.V.; Litvinenko N.V.; Grekhova. V.Y.; Fedotova O.V.; Sherstobitov S.V. Influence of composition and doses of organ mineral fertilizer on productivity of crops. *Vestnik KrasSAU*. 2021. N.10, 80-87.
5. Maryina-Chernnykh O.G. Influence of organic mineral fertilizer EcoOrganica on barley yields. *Vestnik of the Mari State University. Chapter "Agriculture. Economics"*, 2021, vol. 7, no. 2, 143–148. (In Russ.).
6. Oreshnikova O.P.; Kozhukhova E.V. Germination energy and germination of different morphotypes of pea under growth stimulant treatment. *Vestnik NGAU*, 2 (59) 2021. 53-61.
7. Buzetti K.D.; Ivanov M.V. Impact of mineral and organic fertilizers on the ecosystem, quality of agricultural products and human health. *Agrarnaya nauka*. 2020. 80-84.
8. Erokhin A.I. Productivity of spring rape at treatment of seeds and plants with humic preparations. *Grain legumes and cereal crops*. 2023; 2(46), 141-147. DOI: 10.24412/2309-348X-2023-2-141-147.
9. Albert M.A.; Galeev R.R.; Kovalev E.A. Effectiveness of huminatrín application on grain crops in the forest-steppe of the Novosibirsk region. P-7-13. *Vestnik NGAU*, 1 (62) /2022.
10. Pronko V.V.; Korsakov K.V.; Verkhovtseva N.V.; Pronko N.A. Effect of leaf fertilization with humic fertilizers on yield and quality of irrigated potatoes in Saratov Trans-Volga Region. *Agrarny nauchnyi zhurnal*. 2023. N. 6, 58-63.
11. Bezuglova O.S.; Polienko E.A.; Gorovtsov A.V.; Lykhman V.A. Application of humic fertilizer BIO-Don on ordinary chernozem under winter wheat. *Theoretical and applied ecology*, 1, 2015. 89-95.
12. Tanakov N.T.; Irmatova J.K.; Saipova A.Sh.; Zhanturaeva B.T. Growth and development of early potatoes depending on nutrition background and methods of application of growth stimulator Bereke GN in the conditions of southern Kyrgyzstan. *Polythematic network electronic scientific journal of Kuban State Agrarian University*. 2019. N.153. 183-192.
13. Nikitin B.; Uryumtseva T.I.; Sharov B.A.; Slatvinskaya O.V. Development of technology of organic fertilizer production on the basis of biocatalytic processes. *Bulletin of Innovative Eurasian University*. 2021. № 4(84). 92-99.
14. Dmitrieva E.D.; Gertsen M.M.; Gorelova S.V. Influence of humic acids on sowing qualities of cress in conditions of oil Chemistry of plant raw materials. *The chemistry of plant raw materials*. 2019, N.4, 349-357.
15. Volkhonov M.S.; Mamaeva I.A.; Belyakov M.M. Classification and determination of the efficiency of known methods of seed pre-sowing treatment // *Bulletin NGIEI*. 2022. N. 8 (135). 7–19.
16. Nazarov A.M.; Garankov I.N.; Tuktarova I.O.; Salmanova E.R.; Arkhipova T.N.; Ivanov I.I.; Feoktistova A.V.; Prostyakova Z.G.; Kudoyarova G.R. Content of phytohormones and shoot growth in wheat (*Triticum durum* Desf.) under the influence of sodium humates in the composition of granular organomineral fertilizers. *Agricultural Biology*, 2020, vol. 55, N. 5, 945-955.

17. Olshanskaya L.N.; Khalieva A.S.; Titorenko O.V.; Efremova N.A. Influence of copper and lead on development of higher plants and phytoremediation of soil. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 4. 90–96.
18. Olshanskaya L.N.; Shevlyakov N.A.; Bakanova E.M. Technology of soil purification of left bank of volga river from chromium (III) by higher plants and external physical fields. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 3. 90–96.
19. Varfolomeeva E.A.; Rezanko E.O. Ways to restrain the development of phytophthoracin-namomi rands on representatives of the family ericaceae in the greenhouses of the Botanical Garden of Peter the Great. *Plant biology and horticulture: theory, innovations.* 2020. N4 (157). 26-33.

Сведения об авторах:

Солихова Махина Имомалиевна – аспирант Биологического института Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: solihovamahina@gmail.com

Ходжаев Абдулло Тоирович – аспирант Биологического института Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: abdullo1997asa@gmail.com

Курзина Ирина Александровна – доктор физико-математических наук, доцент, заведующая кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kurzina99@mail.ru

Дайбова Елена Борисовна – кандидат химических наук, заведующая лабораторно-аналитическим центром Сибирского научно-исследовательского института сельского хозяйства и торфа – филиала СФНЦА РАН (Томск, Россия). E-mail: edaibova@yandex.ru

Ходжазода Тоир Абдулло – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической электроники физического факультета Таджикского национального университета (Душанбе, Таджикистан). E-mail: toir.hodzhaiev.62@mail.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Solikhova Makhina I. – Graduate Student of the Biological Institute, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: solihovamahina@gmail.com

Khodzhaev Abdullo T. – Graduate Student of the Biological Institute, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: abdullo1997asa@gmail.com

Kurzina Irina A. – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Natural Compounds, Pharmaceutical and Medicinal Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kurzina99@mail.ru

Daibova Elena B. – Candidate of Chemical Sciences, Head of Laboratory and Analytical Center, Siberian Research Institute of Agriculture and Peat – Branch of SFNCA RAS (Tomsk, Russia). E-mail: edaibova@yandex.ru

Khojazoda Toir A. – doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Department of Physical Electronics, Faculty of Physics, Tajik National University (Dushanbe, Tajikistan). E-mail: toir.khodzhaiev.62@mail.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 02.11.2023; принята к публикации 16.04.2024

The article was submitted 02.11.2023; accepted for publication 16.04.2024

Научная статья

УДК 581:53

doi: 10.17223/24135542/33/5

Действие барьерного разряда при атмосферном давлении на физические и морфологические свойства сорта пшеницы «Навруз»

**Абдулло Тоирович Ходжаев¹, Махина Имомалиевна Солихова²,
Ирина Александровна Курзина³, Елена Борисовна Дайбова⁴,
Тоир Абдулло Ходжазода⁵**

^{1, 2, 3, 4} *Томский государственный университет, Томск, Россия*

⁴ *Сибирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства и торфа – филиал СФНЦА РАН, Томск, Россия*

⁵ *Таджикский национальный университет, Душанбе, Таджикистан*

¹ *abdullo1997asa@gmail.com*

² *solihovamahina@gmail.com*

³ *kurzina99@mail.ru*

⁴ *edaibova@yandex.ru*

⁵ *toir.hodzhaiev.62@mail.ru*

Аннотация. Для улучшения роста и развития технических культур широко применяются различные физические методы воздействия внешних факторов на семена перед посевом. В работе показано, что предпосевная обработка семян пшеницы барьерным разрядом при атмосферном давлении улучшает реализацию генетической информации и способствует усилению физических и биохимических процессов. В результате исследования на начальных этапах прорастания семян установлено, что обработка семян пшеницы барьерным разрядом в первую очередь влияет на энергию прорастания и всхожесть. В связи с этим исследовали влияние барьерного разряда при атмосферном давлении в трех вариантах: 1 мин (А), 1 мин (В), 2 минуты.

Для выяснения действия барьерного разряда при атмосферном давлении на физические и морфологические свойства сорта пшеницы «Навруз», а именно на энергию прорастания, развитие и формирование корней, семена обрабатывали в лаборатории Института сильноточной электроники СО РАН. Биологические и морфологические свойства были исследованы в Сибирском научно-исследовательском институте сельского хозяйства и торфа – филиале СФНЦА РАН. Выявлено, что чувствительность растений к физическим факторам зависит от дозы и времени обработки, способных привести к увеличению и изменению их морфологических свойств. Самые высокие показатели в проведенных лабораторных исследованиях продемонстрировали обработанные семена, замоченные в дистиллированной воде: энергия прорастания и всхожесть у всех семян одинаковая (98%); длина (5,1 см – контрольный вариант) и масса проростков (0,8 г – контрольный вариант); длина (7,1 см – 1 мин (В) и контрольный вариант), количество (4,8 шт. – 1 мин (А) и контрольный вариант) и масса корней (0,3 г – 1 мин (В) и контрольный вариант). Проведенные опыты показали, что барьерный разряд дает положительный эффект, приводящий к изменению физических и морфологических свойств пшеницы.

Ключевые слова: семена, пшеница, энергия прорастания, всхожесть, барьерный разряд, морфологические свойства, лабораторные условия, влияние

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Федерального проекта «Передовые инженерные школы».

Для цитирования: Ходжаев А.Т., Солихова М.И., Курзина И.А., Дайбова Е.Б., Ходжазода Т.А. Действие барьерного разряда при атмосферном давлении на физические и морфологические свойства сорта пшеницы «Навруз» // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 33. С. 54–62. doi: 10.17223/24135542/33/5

Original article

doi: 10.17223/24135542/33/5

Effects of barrier discharge at atmospheric pressure on physical and morphological properties of the wheat variety “Navruz”

**Abdullo T. Khodzhaev¹, Makhina I. Solikhova², Irina A. Kurzina³,
Elena B. Daybova⁴, Toir A. Khojazoda⁵**

^{1, 2, 3, 4} *Tomsk State University, Tomsk, Russia*

⁴ *Siberian Research Institute of Agriculture and Peat –
Branch of SFNCA RAS, Tomsk, Russia*

⁵ *Tajik National University, Dushanbe, Tajikistan*

¹ *solihovamahina@gmail.com*

² *abdullo1997asa@gmail.com*

³ *kurzina99@mail.ru*

⁴ *edaibova@yandex.ru*

⁵ *toir.hodzhaiev.62@mail.ru*

Abstract. To improve the growth and development of industrial crops, various physical methods of external factors influence on seeds before sowing are widely used. The work shows that pre-sowing treatment of wheat seeds by barrier discharge at atmospheric pressure improves the realization of genetic information, and contributes to the enhancement of physical and biochemical processes. At the initial stages of seed germination, the study found that treatment of wheat seeds with barrier discharge primarily affects the germination energy and overall germination. In this regard, we investigated the effect of barrier discharge at atmospheric pressure in three variants: 1-min/A, 1-min/B, and 2-min. We set a goal to find out the effect of barrier discharge at atmospheric pressure on physical and morphological properties of wheat variety "Navruz", namely growth, development, and formation of roots.

The seeds were treated in the laboratory of the Institute of High Current Electronics SB RAS. The experiments were carried out in the Siberian Research Institute of Agriculture and Peat (branch of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences). It was found that the sensitivity of plants to physical factors depends on the dose and time of treatment, which can lead to an increase and change in their morphological properties. The highest indices in the laboratory tests were shown by the seeds soaked in distilled water: germination energy and germination of all seeds were the same (98%); length (5,1 sm - control variant) and mass of seedlings (0,8 g - control variant);

length (7,1 sm - 1-min/t and control variant), quantity (4,8 pieces - 1-min/t and control variant) and mass of roots (0,3 g-1min/t). The experiments showed that the barrier discharge gives a positive effect, leading to changes in the physical and morphological properties of wheat, its functional group, including N-H, affects the germination energy and overall germination of wheat.

Keywords: seeds, wheat, germination energy, germination, barrier discharge, morphological properties, laboratory conditions, influence

Acknowledgments: The work was carried out with the support of the Federal project “Advanced Engineering Schools”.

For citation: Khodzhaev, A.T., Solikhova, M.I., Kurzina, I.A., Daybova, E.B., Khojzoda, T.A. Effects of barrier discharge at atmospheric pressure on physical and morphological properties of the wheat variety “Navruz”. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 33, 54–62. doi: 10.17223/24135542/33/5

Введение

Главная цель прикладных научных исследований в области сельского хозяйства – создание культур с высокой урожайностью [1]. Барьерные разряды повсюду применяются для генерации озона и обработки поверхности материалов, хотя стабильность разряда зависит от многих факторов, включая напряжение, ток разряда и состав газа [2]. Барьерный разряд имеет ряд особенностей: высочайшее давление, пространственную неоднородность и кратковременность протекания разных физико-химических процессов [3]. Разряд представляет собой сложный процесс, в котором при достижении приложенным электрическим полем критического значения образуется проводящая дорожка. Разряд приводит к образованию различных типов плазмы [2].

В эксперименте были выяснены роли долгоживущих химических веществ, продуцируемых ПБР, в регуляции прорастания семян злаков. Уменьшение количества факторов, действующих на семя, достигается за счет расположения зерна относительно электродной системы ПБР [4].

Барьерный разряд аргон (или аргоновый барьерный разряд) – это физический процесс, который происходит в газовом разряде при использовании аргонового газа. Аргон – инертный газ, который не реагирует химически с другими элементами. Барьерный разряд в аргоне используется в различных технических и промышленных приложениях, включая сварку, лазерную обработку и другие процессы, где требуется создание плазмы. В барьерном разряде аргон электрический ток пропускается через аргоновый газ при высокой напряженности поля, что приводит к возникновению ионизированной плазмы. Этот процесс может использоваться для различных целей, таких как обеспечение высокой температуры для сварки или создание лазерных лучей. Точные параметры барьерного разряда аргона могут изменяться в зависимости от конкретного применения и устройства, используемого для генерации разряда.

На рост и развитие растений, урожай и его качество в той или иной степени влияет весь комплекс факторов внешней среды. При этом ни один фактор не может быть заменен другим, по своему физиологическому действию все они имеют равное значение для жизни растения. Например, недостаточная освещенность не может быть заменена повышенной температурой, избыток калия не компенсирует недостаток фосфора. Это закон физиологической равнозначности и незаменимости факторов [5].

Существует ряд научных исследований, свидетельствующих, что внешние факторы при определенных дозах и условиях воздействия могут существенно изменять структуру клеток растений и приводить к коренной перестройке. Также экспериментальными исследованиями доказано, что при воздействии ионизирующей радиации могут быть изменены многие наследственные признаки и свойства растений (энергия прорастания, всхожесть, длина корней, длина ростков, скороспелость, урожайность, устойчивость к болезням, морозоустойчивость и др.) [6].

В ряде стран ведутся исследования, направленные на получение радиационных мутаций у плодовых древесных и декоративных растений [7]. Показано, что семена злаков на обработку отвечают по-разному, что связано, вероятно, со степенью выносливости к окислительному стрессу [4]. Как показали литературные данные, ионизирующее облучение стимулирует ростовые процессы растений и улучшает их продуктивность [8].

Экспериментальная часть

В ходе работы применялся источник плазмы на основе барьерного разряда при атмосферном давлении. Основу источника составила стеклянная кювета объемом 10 мл, стенки которой являлись диэлектрическим барьером, разделяющим электроды разрядной системы. Коаксиальная система электродов образована многоострийным центральным электродом, погруженным в полость кюветы, и цилиндрическим электродом, охватывающим внешнюю поверхность кюветы (рис. 1).

В ходе опыта рабочий газ – аргон, расход которого составлял приблизительно 1 500 стандартных кубических сантиметров в минуту, подавался в полость по металлической трубке, имевшей одинаковый потенциал с многоострийным электродом. Для электропитания источника плазмы применялся источник APEL-M-2DUS-2000-HF производства ООО «Прикладная электроника» (Томск). Для ограничения тока разряда последовательно с разрядным промежутком в цепь питания включался балластный резистор сопротивлением 2 кОм. Источник питания генерировал симметричные знакопеременные импульсы напряжения, прикладываемые к нагрузке, роль которой выполняла разрядная система источника плазмы. Для измерения параметров разряда внешний цилиндрический электрод был заземлен. Напряжение разряда измерялось при помощи делителя напряжения PINTEK HVP – 28HF с коэффициентом 1:1 000, ток – при помощи шунта 50 Ом. Сигналы с делителя напряжения и шунта подавались на вход осциллографа Rigol MSO 5204

с полосой пропускания 200 МГц. Осциллограммы импульсов напряжения и тока барьерного разряда в потоке аргона представлены на рис. 2.

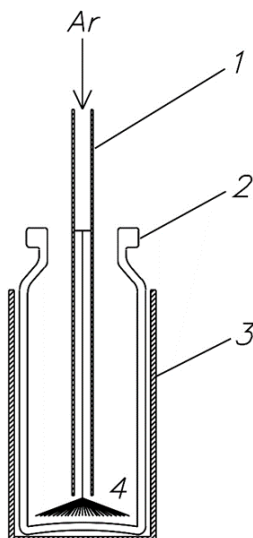


Рис. 1. Разрядная система источника плазмы на основе барьерного разряда при атмосферном давлении: 1 – трубка подачи газа; 2 – стеклянная кювета; 3 – внешний электрод; 4 – внутренний многоострый электрод

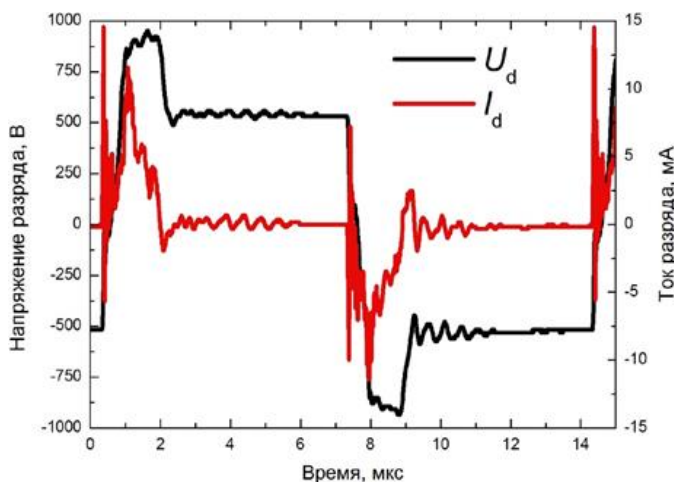


Рис. 2. Типичные осциллограммы напряжения и тока разряда

Частота следования импульсов составляла 71 кГц. Длительность импульсов тока – приблизительно 1 мкс при амплитуде около 12 мА и амплитуде напряжения около 290 В. Таким образом, можно оценить среднюю мощность, вкладываемую в разряд, за период импульса:

$$2 \times 950 \text{ В} \times 0,012 \text{ А} \times 1 \cdot 10^{-6} \text{ с} \times 71 \cdot 10^3 \text{ Гц} \approx 1,6 \text{ Вт.}$$

Для плазменной обработки семена пшеницы загружались в кювету по 80 штук за один раз. Применялось три режима обработки, параметры которых приведены в таблице. Регулирующим параметром являлась энергия, вкладываемая в разряд. Энергию несложно оценить по формуле

$$E_{\text{ср}} = 2 \cdot U_m \cdot I_m \cdot \tau \cdot f \cdot T_{\text{exp}},$$

где U_m – амплитуда напряжения, I_m – амплитуда тока, τ – длительность импульса тока, f – частота следования импульсов, T_{exp} – время экспозиции.

Ожидалось, что некоторая доля энергии, вложенной в разряд, окажет эффективное воздействие на состояние обработанных семян пшеницы вследствие присутствия в плазме активных частиц: возбужденных молекул, молекулярных положительно заряженных ионов азота, кислорода, воды, гидроксильного радикала.

Параметры плазменной обработки семян пшеницы

Ре- жим	Частота импуль- сов, кГц	Длительность импульса тока, мкс	Амплитуда напряже- ния, В	Амплитуда тока, мА	Время экс- позиции, с	Средняя энер- гия, вложенная в разряд, Дж
1	71	1	950	12	60	97
2	71	1	950	12	120	194
3	20	7	950	13	60	368

Результаты

Проведен лабораторный эксперимент, в ходе которого использованы семена пшеницы сорта «Навруз». Семена были обработаны при трех разных параметрах:

А. Частота следования импульсов 71 кГц, длительность импульсов тока приблизительно 1 мкс, амплитуда тока приблизительно 12 мА, амплитуда напряжения приблизительно 950 В, время экспозиции 60 с, средняя энергия, вложенная в разряд, 97 Дж.

В. Частота следования импульсов 71 кГц, длительность импульсов тока приблизительно 1 мкс, амплитуда тока приблизительно 12 мА, амплитуда напряжения приблизительно 950 В, время экспозиции 120 с, средняя энергия, вложенная в разряд, 194 Дж.

С. Частота следования импульсов 20 кГц, длительность импульсов тока приблизительно 7 мкс, амплитуда тока приблизительно 13 мА, амплитуда напряжения приблизительно 950 В, время экспозиции 120 с, средняя энергия, вложенная в разряд, 368 Дж.

В 36 чашек Петри поместили по 25 семян в каждую чашку; семена были обработаны при разных параметрах (А–С). В качестве подложки использовали фильтровальную бумагу, смоченную дистиллированной водой. Затем семена смочили дистиллированной водой и сосуды поставили в шкаф для прорастания. Ежедневно семена смачивали дистиллированной водой. По истечении трех суток была подсчитана энергия прорастания семян в первых 12 чашках Петри (среднее значение энергии прорастания составило 94,7%). На 7-е сутки в данных 12 сосудах определены всхожесть (98,7% – 1 мин (А)),

длина (6,01 см – 2 мин) и масса (1,1 г – 2 мин) проростков, длина (8,4 см – 2 мин), количество (4,7 шт. – контрольный вариант) и масса (0,8 г – 2 мин) корней.

После 48 ч обработки был поставлен следующий опыт в других 12 чашках, и также через трое суток подсчитали самую высокую энергию прорастания – 96% (контрольный вариант), а на 7-е сутки отмечены следующие лучшие показатели: всхожесть (100% – 1 мин (В)), длина (5,6 см – 2 мин), масса (1,05 г – 2 мин) проростков, длина (7,5 см – 1 мин (А)), количество (4,9 шт. – 1 мин (В)) и масса корней (за исключением контрольного варианта (0,3 г) у всех обработанных вариантов одинаковые показатели (0,5 г)).

Через 72 часа после обработки поставили еще один опыт в следующих 12 чашках. Через трое суток также подсчитали наилучшие показатели проросших семян. Самая высокая энергия прорастания у семян, обработанных 2 мин (96%). По прошествии семи суток наилучшую всхожесть показали следующие семена: 1 мин (В) (98,7%) и контрольный вариант (98,7%); лучшие показатели длины (5,02 см – 2 мин) и массы проростков (за исключением контрольного варианта (0,7 г) у всех обработанных вариантов одинаковые показатели (0,8 г)), длины (7,6 см – 2 мин), количества (4,7 шт. – 2 мин) и массы корней (за исключением контрольного варианта (0,2 г) у всех обработанных вариантов одинаковые показатели (0,3 г)).

Следующий опыт был поставлен через 7 суток после обработки: в 24 чашки Петри поместили по 25 семян в каждую, в чашки положили фильтрованную бумагу. Затем семена в 12 чашках Петри замочили в дистиллированной воде, а в остальных 12 – с гуматом натрия, после чего сосуды поставили в шкаф для прорастания. Ежедневно все семена смачивали дистиллированной водой. Были получены следующие результаты: наилучшие показатели у семян, замоченных с гуматом, – энергия прорастания (100% – контрольный вариант), на 7-е сутки лучшая всхожесть (за исключением обработанного за 1 мин (В) варианта (98%)), у всех остальных вариантов одинаковые показатели (100%)), длина (4,8 см – контрольный вариант) и масса проростков (за исключением контрольного варианта (0,6 г) у всех обработанных вариантов одинаковые показатели (0,8 г)), длина (7,6 см – 1 мин (А) и 7,6 см – контрольный вариант), количество (4,6 шт. – 2 мин) и масса корней (за исключением контрольного варианта (0,6 г) у всех обработанных вариантов одинаковые показатели (0,8 г)).

Заключение

Таким образом, можно сделать вывод, что обработка семян пшеницы с помощью барьерного разряда при атмосферном давлении дала позитивный эффект, который привел к положительной динамике развития семян пшеницы. Доказано, что обработка семян пшеницы барьерным разрядом при атмосферном давлении влияет на энергию прорастания, всхожесть, длину корней, длину ростков пшеницы в лабораторных условиях. Из полученных экспериментальных данных видно, что наилучшие результаты дали семена пшеницы, обработанные в течение 2 мин с закладкой опыта через 24 ч.

Список источников

1. Корко В.С., Городецкая Е.А. Электрофизические методы стимуляции растительных объектов. Минск : БГАТУ, 2013. 232 с.
2. Алейник А.Н. Плазменная медицина : учеб. пособие. Томск : ТПУ, 2011. 40 с.
3. Автаева С.В. Барьерный разряд : исследование и применение. Бишкек : Изд-во КРСУ, 2009. 290 с.
4. Лазукин А.В., Грабельных О.И., Сердюков Ю.А., Побежимова Т.П., Нурминский В.Н., Корсукова А.В., Кривов С.А. Действие продуктов плазмы поверхностного барьерного разряда // Письма в журнал технической физики. 2019. Т. 45, вып. 2. С. 18–21.
5. Назаренко Л.В. Факторы внешней среды, их влияние на рост и развитие сельскохозяйственных культур длинного дня на примере пшеницы // Научный журнал КубГАУ. 2013. № 93 (09). С. 4–5.
6. Ходжаев Т.А., Муллоев Н. Влияния предпосевного нейтронного облучения на энергию прорастания и всхожесть семян технических культур в полевых условиях // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. 2019. № 1. С. 158–162.
7. Березина Н.М., Остапенко В.И., Корнева Е.И., Ризазаде Р.Р. О морфологических изменениях растений под влиянием ионизирующего излучения // Радиобиология. 1962. Т. 2, вып. 6. С. 931–937.
8. Минич А.С., Минич И.Б., Иваницкий А.Е., Кудряшов С.В., Очередько А.Н., Рябов А.Ю. Влияние предпосевной обработки семян микроэлементами и плазмой барьерного разряда на продуктивность *cucumis sativus* // Тезисы докладов международных конференций «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» и «Химия нефти и газа» в рамках международного симпозиума «Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций». Томск : Изд. Дом ТГУ, 2018. С. 569–570.

References

1. Korko V.S.; Gorodetskaya E.A. *Electrophysical methods of stimulation of plant objects*. Minsk: BGATU, 2013, 232.
2. Aleynik A.N. *Plasma medicine*: Textbook. Tomsk: TPU, 2011, 40.
3. Avtaeva S.V. *Barrier discharge. Research and application*. - Bishkek: KRSU Publishing House, 2009, 290.
4. Lazukin, A.V.; Grabelnykh, O.I.; Serdyukov, Y.A.; Pobezhimova, T.P.; Nurminsky, V.N.; Korsukova, A.V.; Krivov, S.A. Action of surface barrier discharge plasma products. *Letters to the Journal of Applied Physics*. Vol. 45, Iss. 2. 2019, 18-21.
5. Nazarenko L.V. Environmental factors, their influence on growth and development of long-day crops on the example of wheat. *Scientific journal of KubGAU*, №93 (09), 2013, 4-5.
6. Hodjaev T.A.; Mulloev N. Influence of pre-sowing neutron irradiation on germination energy and germination of seeds of technical crops in field conditions. // *Bulletin of the Tajik National University. Natural Sciences Series*, 2019, 1, 158-162.
7. Berezina N.M.; Ostapenko V.I.; Korneva E. I.; Rizazadeh R.R. On morphological changes in plants under the influence of ionizing radiation. *Radiobiology*. 2 (6), 1962, 931-937.
8. Minich A.S.; Minich I.B.; Ivanitsky A.E.; Kudryashov S.V.; Ocheredko A.N.; Ryabov A.Yu. Effect of pre-sowing seed treatment with trace elements and barrier discharge plasma on the productivity of *cucumis sativus*. *Abstracts of the international conferences "Promising materials with a hierarchical structure for new technologies and reliable structures" and "Chemistry of oil and Gas" within the framework of the international symposium "Hierarchical Materials: development and applications for new technologies and reliable structures"*. Tomsk Publishing House TSU, 2018, 569-570.

Сведения об авторах:

Ходжаев Абдулло Тоирович – аспирант Биологического института Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: abdullo1997asa@gmail.com

Солихова Махина Имомалиевна – аспирант Биологического института Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: solihovamahina@gmail.com

Курзина Ирина Александровна – доктор физико-математических наук, доцент, заведующая кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kurzina99@mail.ru

Дайбова Елена Борисовна – кандидат химических наук, заведующая лабораторно-аналитическим центром Сибирского научно-исследовательского института сельского хозяйства и торфа – филиала СФНЦА РАН (Томск, Россия). E-mail: edaibova@yandex.ru

Ходжазода Тоир Абдулло – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической электроники физического факультета Таджикского национального университета (Душанбе, Таджикистан). E-mail: toir.hodzhaiev.62@mail.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Khodzhaev Abdullo T. – Graduate Student of the Biological Institute, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: abdullo1997asa@gmail.com

Solikhova Makhina I. – Graduate Student of the Biological Institute, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: solihovamahina@gmail.com

Kurzina Irina A. – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Natural Compounds, Pharmaceutical and Medicinal Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kurzina99@mail.ru

Daibova Elena B. – Candidate of Chemical Sciences, Head of Laboratory and Analytical Center, Siberian Research Institute of Agriculture and Peat – Branch of SFNCA RAS (Tomsk, Russia). E-mail: edaibova@yandex.ru

Khojzoda Toir A. – doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Department of Physical Electronics, Faculty of Physics, Tajik National University (Dushanbe, Tajikistan). E-mail: toir.khozhaiev.62@mail.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 04.11.2023; принята к публикации 16.04.2024

The article was submitted 04.11.2023; accepted for publication 16.04.2024

Научная статья

УДК 541.128+541.14+546.261:620.193

doi: 10.17223/24135542/33/6

Применение прогрессивных окислительных процессов для деградации диклофенака в водных растворах

**Лидия Николаевна Скворцова¹, Валерия Михайловна Макарова²,
Константин Александрович Дычко³,
Константин Александрович Болгару⁴**

^{1, 2, 3} *Томский государственный университет, Томск, Россия*

⁴ *Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия*

¹ *lnskvorcova@inbox.ru*

² *valerym.a.c@yandex.ru*

³ *dk@xf.tsu.ru*

⁴ *kbolgaru2008@yandex.ru*

Аннотация. Исследована фотокаталитическая активность железосодержащих металлокерамических композитов на основе нитрида кремния, модифицированного полупроводниковыми оксосоединениями тантала, в процессе окислительной деградации диклофенака (DCF). Композиты получены методом автоволнового горения в азоте ферросиликоалюминия с различными добавками (5, 10, 15 мас. %) металлического тантала. Методами рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии установлен фазовый состав, проведена количественная оценка содержания элементов в локальных областях поверхности методом микрорентгеноспектрального анализа. Изучена активность композитов в условиях гетерогенного фотокатализа, совмещенного гетерогенного фотокатализа с процессами фото-Фентона и «Пероксон» при УФ-облучении, каталитического озонирования при облучении УФ и видимым светом. Наиболее эффективно совмещение гетерогенного фотокатализа и процесса «Пероксон». Для установления механизма процесса фотокаталитической деградации DCF применена схема Лэнгмюра–Хиншельвуда.

Ключевые слова: металлокерамические композиты, гетерогенный фотокатализ, передовые окислительные процессы, диклофенак

Для цитирования: Скворцова Л.Н., Макарова В.М., Дычко К.А., Болгару К.А. Применение прогрессивных окислительных процессов для деградации диклофенака в водных растворах // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 33. С. 63–74. doi: 10.17223/24135542/33/6

Original article

doi: 10.17223/24135542/33/6

Degradation of dichlofenac by means of advanced oxidation processes in water media

Lidia N. Skvortsova¹, Valeria M. Makarova²,
Konstantin A. Dychko³, Konstantin A. Bolgaru⁴

^{1, 2, 3} Tomsk State University, Tomsk, Russia

⁴ Tomsk Scientific Center of SB RAS, Tomsk, Russia

¹ lnskvorcova@inbox.ru

² valerym.a.c@yandex.ru

³ dk@xf.tsu.ru

⁴ kbolgaru2008@yandex.ru

Abstract. The photocatalytic activity of iron-containing metal-ceramic composites based on silicon nitride modified with semiconductor tantalum oxo compounds in the process of oxidative degradation of diclofenac (DCF) was investigated. The composites were synthesized by autowave combustion in nitrogen atmosphere of ferrosilicoaluminum with different additives (5, 10, 15 wt%) of metallic tantalum. The phase composition was determined by X-ray diffraction and IR-spectroscopy, and the content of elements in local surface areas was quantitatively evaluated by X-ray spectral microanalysis. The activity of composites under conditions of heterogeneous photocatalysis, combined heterogeneous photocatalysis with photo-Fenton and "Peroxone" processes under UV irradiation, catalytic ozonation under UV and visible light irradiation was studied. The combination of heterogeneous photocatalysis and "Peroxone" process is the most effective. The Langmuir-Hinshelwood scheme was applied to establish the mechanism of DCF photocatalytic degradation process.

Keywords: metal-ceramic composites, heterogeneous photocatalysis, advanced oxidative processes, diclofenac

For citation: Skvortsova, L.N., Makarova, V.M., Dychko, K.A., Bolgaru, K.A. Degradation of dichlofenac by means of advanced oxidation processes in water media. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 33, 63–74. doi: 10.17223/24135542/33/6

Введение

Актуальной во всем мире является проблема загрязнения водных экосистем органическими фармацевтическими загрязнителями (ОФЗ). Отходы лекарственных и фармацевтических средств получили название органических микрозагрязнителей (ОМЗ), поскольку характеризуются высокой токсичностью. Появление ОМЗ в поверхностных и грунтовых водах даже в минимальных концентрациях (мкг/л) может привести к тяжелым последствиям [1].

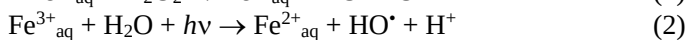
В результате комплексного анализа экологических объектов (поверхностные, подземные, питьевые и сточные воды) в ряде стран мира обнаружены фармполлютанты широкого спектра действия [2, 3]. Большая часть

исследований посвящена таким группам препаратов, как антибиотики, нестероидные противовоспалительные препараты, противоопухолевые, антиэпилептические средства, половые гормоны, антидепрессанты [3]. Стоит отметить, что концентрации некоторых препаратов значительно превышают допустимые значения [2]. Причем данные препараты также способны к накоплению в организме.

Для полного удаления ОФЗ из водных экосистем наиболее эффективными остаются передовые окислительные процессы (AOPs; Advanced Oxidative Processes), сущность которых состоит в генерации ОН-радикалов – частиц с высокой реакционной способностью, которые сочетают высокую эффективность в мягких условиях и безопасность для окружающей среды. Процессы окисления можно применять при неселективном разрушении ОМЗ и использовать для предочистки / доочистки воды. Цель предварительной очистки – получение более биоразлагаемого продукта, который можно разрушить традиционной биологической обработкой, цель доочистки воды от ОМЗ – получение в качестве конечного продукта углекислого газа, воды и неорганических ионов. В этой связи возрос интерес к применению процессов гетерогенного и гомогенного фотокатализа.

Для эффективного использования солнечной энергии в процессах окислительной деградации ОФЗ перспективным является создание композиционных фотокатализаторов, состоящих из нескольких полупроводников для расширения диапазона действующего света. Полупроводниковые соединения тантала (нитриды, оксинитриды) являются узкозонными полупроводниками и подходят для фотокатализа в условиях видимого света [4].

Установлена высокая фотокаталитическая активность железосодержащих композитов на основе нитрида кремния, модифицированных фазами нитрида и оксинитрида тантала, в процессе окислительной деструкции хлорамфеникола при облучении видимым светом [5]. Композиты получены методом автоволнового горения ферросиликоалюминия (ФСА) в азоте, поэтому содержат фазу металлического железа. Добавка H_2O_2 в раствор создает условия для окислительного процесса фото-Фентона [6, 7], который обладает высокой эффективностью как возобновляемый источник ОН-радикалов. Механизм процесса фото-Фентона с образованием гидроксил радикалов представляют следующим образом:



В настоящей работе исследована возможность применения металлокерамических композитов на основе нитрида кремния, модифицированных полупроводниковыми соединениями тантала, для фотокаталитической окислительной деградации фармацевтического поллютанта диклофенака (DCF).

Диклофенак (DCF) входит в перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных средств и, согласно решению Европейского агентства по окружающей среде, относится к приоритетным загрязняющим веществам [8].

Экспериментальная часть

Синтез композитов. Железосодержащие металлокерамические композиты получали в режиме автоволнового горения в азоте смеси, состоящей из ФСА и различных добавок металлического тантала: 0, 5, 10, 15 мас. %. Использовали сложный ферросплав ФСА промышленной марки ФС45А15. По результатам химического анализа ФСА включает 40,2 мас. % Fe, 46,5 мас. % Si и 13,3 мас. % Al. Проводили предварительную механоактивацию смеси в планетарной мельнице АПФ-5 («Новиц», Россия) с центробежной силой 60g. Азотирование активированной смеси порошков проводили в установке постоянного давления объемом 3 л с рабочим давлением 10 МПа. Инициирование реакции горения осуществляли с помощью электрического импульса, передаваемого от трансформатора.

Методы исследования. Фазовый состав материалов изучали методом рентгеновской дифракции (РД) на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD6000 (Shimadzu, Япония). Морфологию поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе HitachiTM-3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ в условиях режима снятия зарядки с образца (электронная пушка: $5 \cdot 10^2$ Па; камера для образца: 30–50 Па). Элементный состав поверхности определяли методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) с использованием приставки Quantax 70 к РЭМ. Оптические свойства материалов исследовали на приборе UV-Visible Spectrophotometr Evolution 600, в качестве базового эталона использовали MgO. Регистрировали спектры диффузного отражения, которые преобразовывали в электронные спектры поглощения, используя функцию Кубелки–Мунка ($F = (1 - R)^2 / 2R$, где R – коэффициент диффузного отражения). Ширину запрещенной зоны (E_g) определяли по краю основной полосы оптического поглощения, экстраполируя линейный участок зависимости $(F(R) \cdot E)^2 = f(h\nu)$ до пересечения с осью $h\nu$.

Методика адсорбционного и фотокаталитического эксперимента. 100 мг композита помещали в стеклянный / кварцевый стакан емкостью 100 мл и заливали 10 мл раствора DCF ($c = 25$ мг/л). Стакан закрывали и ставили на магнитную мешалку на 10 мин. Для создания системы фото-Фентона добавляли 0,1 мл раствора 0,1 М H_2O_2 . В фотокаталитическом эксперименте источник излучения располагался на расстоянии 20 см от мешалки. Фотолитическое озонирование осуществляли с помощью озонатора, поставляющего озон в раствор со скоростью 0,8 мг/мин, при этом достигается концентрация озона 0,6 мг/л. Контроль DCF в растворе осуществляли методом спектрофотометрии при 276 нм на приборе СФ-56 (Россия). Степень адсорбции / дегградации DCF (R , %) оценивали по убыли из раствора:

$$R, \% = \frac{(c_{\text{нач}} - c_{\text{ост}})}{c_{\text{нач}}} \times 100\%, \quad (3)$$

где $c_{\text{нач}}$ и $c_{\text{ост}}$ – начальная и остаточная концентрации DCF в растворе.

Определение DCF методом ГХ-МС проводили на приборе GCMS-2010 фирмы Shimadzu (Япония) с масс-селективным детектором GCMS-QP2010-Ultra. Энергия ионизации – 70 эВ, температура ионного источника – 230°C, задержка

включения катода на пик растворителя – 2 мин. Анализ проводили с применением капиллярной кварцевой колонки ZB-5MS (30,0 м × 0,25 мм) в режиме программирования температуры: 70°C/3 мин / 15°C/1 мин / 250°C/15 мин. Температура инжектора и интерфейса – 240°C, газ-носитель – гелий, объем вводимой пробы – 1 мкл с делением потока 1:10.

Источники излучения. В качестве источника УФ-излучения использовали ртутную лампу высокого давления типа ДРЛ-250 с наиболее интенсивной линией при 254 нм. Источник видимого излучения – светодиодная лампа DIORA 30 (ЗАО «Физтех-Энерго», Томск) с диапазоном 410–750 нм. Белый свет лампы сформирован четырьмя основными пиками, самый интенсивный (450 нм) – в синей области спектра.

Результаты

В табл. 1 представлены результаты исследования фазового состава и содержания элементов в разных локальных областях поверхности композитов. В составе керамической матрицы всех композитов присутствуют фазы β - Si_3N_4 и β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ с преобладанием фазы нитрида кремния, фаза металлического α -Fe и незначительное содержание промежуточного продукта азотирования Fe_xSi_y . В образцах № 2–4 (синтез с добавками Ta) обнаружены фазы оксинитрида и пентаоксида тантала.

Таблица 1

Фазовый состав и содержание элементов (ат. %) в локальных областях поверхности композитов по результатам МРСА

Композит	№ 1	№ 2	№ 3	№4
% Ta доб.	0	5	10	15
Фазовый состав	β - Si_3N_4 , α -Fe, β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, Fe_xSi_y	β - Si_3N_4 , α -Fe, β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, Fe_xSi_y , TaON, Ta ₂ O ₅	β - Si_3N_4 , α -Fe, β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, Fe_xSi_y , TaON, Ta ₂ O ₅	β - Si_3N_4 , α -Fe, β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, Fe_xSi_y , TaON, Ta ₂ O ₅
Si	24–29	25–46	25–39	26–46
N	42–49	29–45	12–44	15–51
Al	12–17	9–14	9–21	8–18
O	5–10	7–11	4–11	4–9
Fe	3–12	3–22	2–34	2–23
Ta	0	0–0,1	0,6–6	0,1–1

Наличие оксосоединений тантала в композитах также было подтверждено методом ИК-спектроскопии: в ИК-спектрах образцов № 2–4 обнаружены полосы поглощения асимметричных и симметричных валентных колебаний Ta–O и Ta–O–N в области частот от 782 до 942 см⁻¹ (рис. 1).

Морфологические особенности композитов представлены в работе [9]. Отмечено, что исследуемые материалы полидисперсны, гранулы образцов представляют собой агломераты частиц с большим разбросом по размерам зерна. В образце № 1 все частицы распределены относительно равномерно по поверхности материала. При увеличении разбавления исходной шихты

танталом (10–15%) наблюдается образование крупных капель расплава железа, окруженных кристаллами нитрида кремния. Это согласуется с результатами элементного анализа поверхности композитов методом МРСА (см. табл. 1).

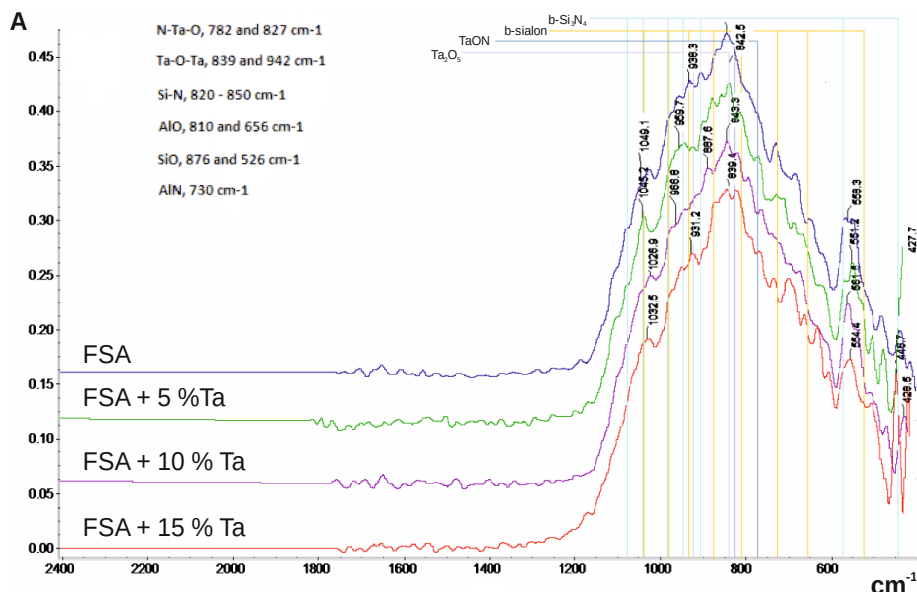


Рис. 1. ИК-спектры композитов

Оценку каталитической активности композитов проводили в условиях гетерогенного фотокатализа, совмещенного гетерогенного фотокатализа с процессами фото-Фентона и «Пероксона» при УФ-облучении, каталитического озонирования при облучении УФ и видимым светом (табл. 2).

Процесс «Пероксон» – один из вариантов новых окислительных процессов, представляющий собой комбинацию озона и пероксида водорода. Последовательность реакций, протекающих в процессе «Пероксон», можно представить следующим образом [10]:



Гетерогенное каталитическое озонирование применяется для повышения эффективности процесса озонирования, в частности разложения озона и образования высокореакционных радикалов. Показано, что металлоксидные катализаторы могут увеличивать растворимость озона и инициировать его разложение с образованием $\text{HO}\cdot$ -радикалов [11].

В табл. 2 также приведены результаты адсорбции DCF композитами. Низкая адсорбционная активность композитов к DCF обусловлена кислотно-основными свойствами поверхности. Индикаторным методом Гаммета и Танабе установлено незначительное количество адсорбционных центров с $\text{pK}_a \sim 4$ [5], на которых может адсорбироваться DCF ($\text{pK}_a 4,10$).

Таблица 2

Степень адсорбции (%) и фотокаталитической деградации диклофенака (%) в присутствии композитов при различных условиях*

Композит	Адсорбция	УФ	H ₂ O ₂ /УФ	O ₃ /УФ	O ₃ /Вид.	УФ/O ₃ /H ₂ O ₂
№ 1	13	29	30	32	36	47
№ 2	8,3	28	29	39	49	38
№ 3	5,2	16	17	46	51	56
№ 4	1,4	20	20	43	39	47

* C_{DCF} = 25 мг/л, C_{H2O2} = 1·10⁻³ М, m_{kt} = 100 мг, V_{р-ра} = 10 мл, t_{УФ} = 10 мин

Невысокая фотокаталитическая активность композитов, в том числе с добавкой H₂O₂, в процессе окислительной деградации DCF при УФ-облучении, скорее всего, связана с адсорбционными свойствами.

Лучшие результаты окислительной деструкции DCF достигнуты с применением композита № 3 в условиях каталитического озонирования при облучении УФ и видимым светом и совмещения гетерогенного фотокатализа и процесса «Пероксон» (УФ/O₃/H₂O₂). Наибольшее содержание поверхностного Fe и морфология поверхности композита № 3, по-видимому, способствуют увеличению степени разложения озона с образованием ОН-радикалов по схеме, представленной в работе китайских ученых [11].

В условиях наибольшей деструкции DCF исследовано влияние времени УФ-облучения (рис. 2). За 30 мин УФ-облучения степень деградации DCF в присутствии всех композитов заметно возрастает и составляет (67–74)%. Наибольшая скорость процесса наблюдается в присутствии композита № 3.

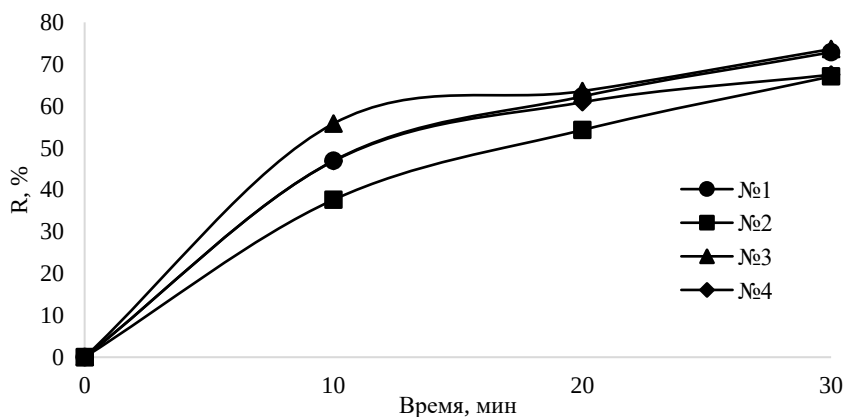


Рис. 2. Влияние времени УФ-облучения на степень деградации DCF в присутствии композитов в условиях озонирования с добавкой H₂O₂

Для установления механизма процесса фотокаталитической деградации DCF в присутствии композита № 3 при отсутствии добавок реагентов-активаторов и в условиях максимальной активности были получены зависимости скорости процесса от начальной концентрации загрязнителя (рис. 3). Зависимость, полученная при отсутствии озонирования и H₂O₂, имеет слабый рост

скорости при малых концентрациях DCF с выходом на плато при высоких концентрациях. Это позволило применить схему Ленгмюра–Хиншельвуда для мономолекулярной реакции. Зависимости подобного рода были получены и аппроксимированы уравнением Ленгмюра–Хиншельвуда для мономолекулярной реакции в ряде работ [12–14] при изучении фотокаталитических процессов окисления простых спиртов (метанол, этанол), глицерина, галактозы в водных растворах с целью получения водорода. Вторая зависимость показывает рост скорости с увеличением концентрации DCF в исследуемом интервале, не достигая плато.

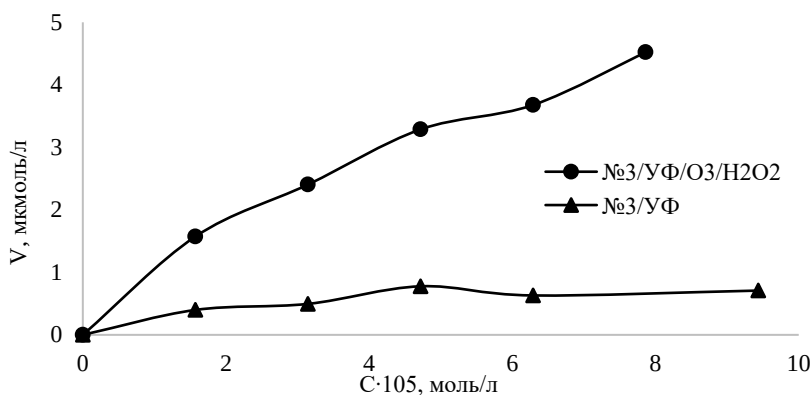


Рис. 3. Зависимость скорости деградации DCF в присутствии композита № 3 от начальной концентрации загрязнителя

Для нахождения констант адсорбции и эффективных констант скорости проведена линейная аппроксимация уравнения Ленгмюра–Хиншельвуда, преобразованного в координатах уравнения: $Co/V = 1/k \cdot K + Co/k$ (рис. 4). Результаты аппроксимации представлены в табл. 3.

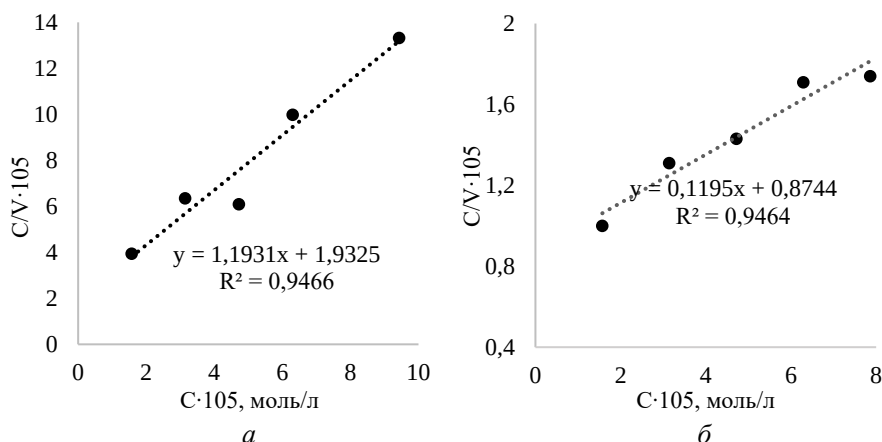
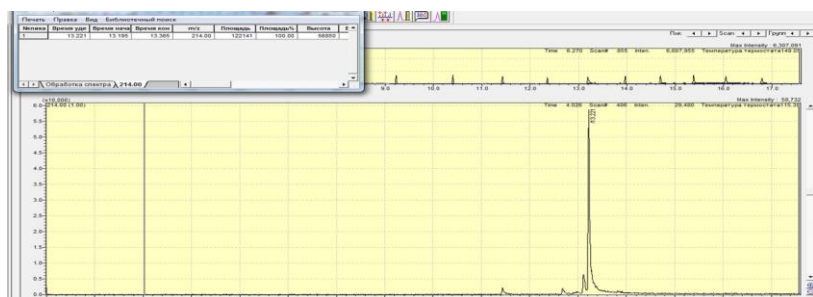


Рис. 4. Аппроксимация уравнения Ленгмюра–Хиншельвуда:
а – № 3/УФ; б – № 3/УФ/О₃/Н₂О₂

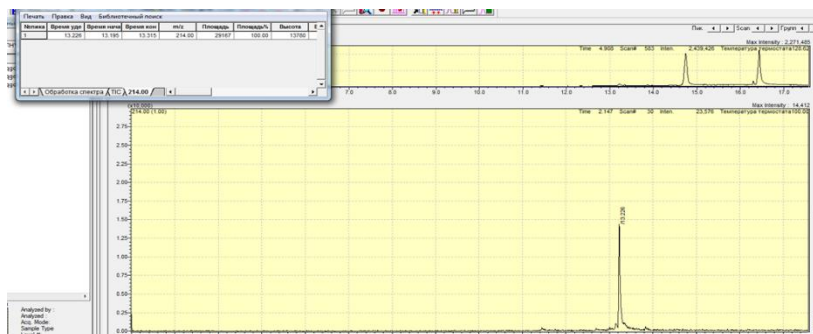
Таблица 3

**Параметры аппроксимации экспериментальных данных
уравнением Ленгмюра–Хиншельвуда**

Система	Параметр	Значения параметра
Композит № 3/ УФ	$K, (\text{моль/л})^{-1}$	59 640
	$k, \text{мкмоль/мин}$	0,84
	R^2	0,9466
Композит № 3/ УФ/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	$K, (\text{моль/л})^{-1}$	13 278
	$k, \text{мкмоль/мин}$	8,37
	R^2	0,9464



a



б



в

Рис. 5. Хроматограммы по полному ионному току: *a* – исходного раствора DCF; *б* – в условиях гетерогенного фотокатализа; *в* – в условиях совмещенного гетерогенного фотокатализа и процесса «Пероксон»

Аппроксимация показала, что константа адсорбции K в обоих случаях значительно превышают эффективную константу скорости процесса деградации диклофенака. При этом в условиях озонирования с добавкой H_2O_2 она на порядок выше.

Для оценки эффективности фотокаталитических процессов деградации DCF также применяли метод ГХ-МС. На рис. 5 представлены хроматограммы по полному ионному току (ПИТ) исходного раствора DCF и после его деградации при различных условиях. На хроматограммах растворов после фотокаталитических экспериментов пики продуктов окислительной деструкции DCF практически отсутствовали. Для количественной оценки степени деградации DCF образцы снимали в режиме ионселективного мониторинга по характеристическому иону $m/z = 214,00$. При этом площадь пика основного компонента (DCF) в исходном растворе 122 141 отн. ед. уменьшается до 29 167 отн. ед. в условиях совмещенного гетерогенного фотокатализа и процесса «Пероксон», что соответствует 76% его деструкции.

Выводы

Методом автоволнового горения в азоте ФСА с различными добавками (5, 10, 15 мас. %) металлического тантала синтезированы железосодержащие металлокерамические композиты на основе нитрида кремния. Наряду с основной фазой $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ установлено наличие фаз $\alpha\text{-Fe}$ и полупроводникового соединения TaON.

Изучена активность композитов в условиях гетерогенного фотокатализа, совмещенного гетерогенного фотокатализа с процессами фото-Фентона и «Пероксон» при УФ-облучении, каталитического озонирования при облучении УФ и видимым светом. Установлено, что наибольшую активность проявляет композит с добавкой тантала 10 мас. % при фотокаталитическом озонировании и в условиях совмещения гетерогенного фотокатализа и процесса «Пероксон». Показано, что увеличение времени УФ-облучения до 30 мин повышает степень окислительной деструкции DCF в присутствии всех композитов до (67–74)%. Количество деструктивного DCF доказана методами СФ и ГХ-МС.

Для установления механизма процесса фотокаталитической деградации DCF применена схема Лэнгмюра–Хиншельвуда.

Список источников

1. Ribeiro A.R., Nunes O.C., Pereira Manuel F.R. et. al. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU // Environmental International. 2015. Vol. 75. P. 33–51.
2. Козырев С.В., Козырев С.В., Кораблев В.В., Якуцени П.П. Новый фактор экологического риска: лекарственные вещества в окружающей среде и питьевой воде // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Наука и образование. 2012. № 4. С. 195–202.
3. Fachini A. Ecotoxicological Aspects Related to the Presence of Pharmaceuticals in the Aquatic Environment // J. of Hazardous Materials. 2009. № 175. P. 45–95.

4. Orlov V., Sedneva T. Synthesis and photocatalytic property mesoporous tantalum oxynitride // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2017. № 8. P. 668–673.
5. Сковцова Л.Н., Казанцева К.И., Болгару К.А. Фотокаталитическая окислительная деструкция хлорамфеникола в условиях видимого света с применением железо-содержащих металлокерамических композитов // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. 2022. № 25. С. 20–29.
6. Bacardit J., Stotzner J., Chamarro E. Effect of salinity on the photo-Fenton process // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2007. Vol. 46. P. 7615–7619.
7. Wadley S., Waite T.D. Fenton processes-advanced oxidation processes for water and wastewater treatment // *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. London : IWA Publishing, 2004. P. 111–135.
8. О безопасности мяса и мясной продукции : технический регламент Таможенного союза 034/2013 : принят Решением Совета Евразийской экономической комиссии от 09.10.2013. № 68.
9. Сковцова Л.Н., Казанцева К.И., Болгару К.А., Перер А.А., Артюх И.А., Дычко К.А. Синтез металлокерамических композиций Fe/TaON/ β -Si₃N₄/ β -Si₃Al₃O₃N₅ для фотокаталитической деградации хлорамфеникола в воде // *Неорганические материалы*. 2023. Т. 59, № 3. С. 333–340.
10. Oppenlander T. Photochemical Purification of Water and Air. Weinheim : Wiley – Vch Verlag, 2003. 368 p.
11. Guo Y., Yang L., Cheng X., Wang X. The Application and Reaction Mechanism of Catalytic Ozonation in Water Treatment // *J. Environ. Anal. Toxicol*. 2012. Vol. 2. P. 1–6.
12. Kondarides D.I., Daskalaki V.M., Patsoura A., Verykios X.E. Hydrogen Production by Photo-Induced Reforming of Biomass Components and Derivatives at Ambient Conditions // *Catal. Lett*. 2008. Vol. 122 (1-2). P. 26–32.
13. Куренкова А.Ю., Козлова Е.А. Каичев В.В. Влияние реакционных условий на скорость получения водорода в водных растворах глицерина на фотокатализаторах Pt/TiO₂ // *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61, № 6. С. 812–817.
14. Puga A.V. Photocatalytic production of hydrogen from biomass-derived feedstocks // *Coord. Chem. Rev*. 2016. Vol. 315. P. 1–148.

References

1. Ribeiro A.R., Nunes O.C., Pereira Manuel F.R. [et. al.] An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU // *Environmental International*. 2015. V. 75. P. 33–51.
2. Kozyrev S.V., Korablev V.V., Yakutseni P.P. Novyy faktor ekologicheskogo riska: lekarstvennye veshchestva v okruzhayushchey srede i pityevoy vode [New factor of ecological risk: medicinal substances in the environment and drinking water] // *Scientific and technical bulletins SPbPU. Science and Education*. 2012. №4. С. 195–202. (in Russian)
3. Fachini A. Ecotoxicological Aspects Related to the Presence of Pharmaceuticals in the Aquatic Environment // *J. of Hazardous Materials*. 2009. № 175. P. 45–95.
4. Orlov V., Sedneva T. Synthesis and photocatalytic property mesoporous tantalum oxynitride. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2017, 8, 668–673.
5. Skvortsova L.N., Kazantseva K.I., Bolgaru K.A. Fotokataliticheskaya oksislitel'naya destruktivnaya khloramfenikola v usloviyakh vidimogo sveta s primeneniem zhelezosoderzhashchikh metallokeramicheskikh kompozitov [Photocatalytic oxidative degradation of chloramphenicol under visible light conditions using iron-containing metal-ceramic composites] // *TSU Bulletin. Chemistry*. 2022. № 25. С. 20–29. (in Russian)
6. Bacardit J., Stotzner J., Chamarro E. Effect of salinity on the photo-Fenton process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2007. V. 46. P. 7615–7619.
7. Wadley S., Waite T.D. Fenton processes-advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing: London. 2004. pp. 111–135.

8. Technical Regulations of the Customs Union 034/2013. "On the safety of meat and meat products". Adopted by the Decision of the Council of the Eurasian Economic Commission of 09.10.2013. No. 68.
9. Skvortsova L.N., Kazantseva K.I., Bolgaru K.A., Reger A.A., Artyukh I.A., Dychko K.A. Sintez metallokeramicheskikh kompozitsiy Fe/TaON/ β -Si₃N₄/ β -Si₃Al₃O₃N₅ dlya fotokataliticheskoy degradatsii khloramfenikola v vode [Synthesis of Fe/TaON/ β -Si₃N₄/ β -Si₃Al₃O₃N₅ metal-ceramic compositions for photocatalytic degradation of chloramphenicol in water] // *Inorganic Materials*. 2023. T.59. №3. С. 333–340. (in Russian)
10. Oppenlander T. *Photochemical Purification of Water and Air*. Weinheim: Wiley – Vch Verlag, 2003. 368 p.
11. Guo Y., Yang L, Cheng X, Wang X. The Application and Reaction Mechanism of Catalytic Ozonation in Water Treatment // *J. Environ. Anal. Toxicol*. 2012. V. 2 (6).
12. Kondarides D.I., Daskalaki V.M., Patsoura A., Verykios X.E. Hydrogen Production by Photo-Induced Reforming of Biomass Components and Derivatives at Ambient Conditions // *Catal. Lett*. 2008. V. 122. P. 26–32.
13. Kurenkova A.Yu., Kozlova E.A. Kaitchev V.V. Vliyanie reaktsionnykh usloviy na skorost polucheniya vodoroda v vodnykh rastvorakh glitserina na fotokatalizatorakh Pt/TiO₂ [Effect of reaction conditions on the rate of hydrogen production in aqueous solutions of glycerol on Pt/TiO₂ photocatalysts] // *Kinetics and Catalysis*. 2020. T. 61. № 6. С. 812–817. (in Russian)
14. Puga A.V. Photocatalytic production of hydrogen from biomass-derived feedstocks // *Coordin. Chem. Rev*. 2016. V. 315. P. 1–148.

Сведения об авторах:

Сковрцова Лидия Николаевна – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: lnskvorcova@inbox.ru

Макарова Валерия Михайловна – студент химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: valerym.a.c@yandex.ru

Дычко Константин Александрович – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: dk@xf.tsu.ru

Болгару Константин Александрович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ТНЦ СО РАН (Томск, Россия). E-mail: kbolgaru2008@yandex.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Skvortsova Lidia N. – Assistant Professor of the Chair of Analytical Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: lnskvorcova@inbox.ru

Makarova Valeria M. – Student of the Chair of Analytical Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: valerym.a.c@yandex.ru

Dychko Konstantin A. – Assistant Professor of the Chair of Organic Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: dk@xf.tsu.ru

Bolgaru Konstantin A. – Senior Researcher of Tomsk Scientific Center of SB RAS (Tomsk, Russia). E-mail: kbolgaru2008@yandex.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.
The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 22.12.2023; принята к публикации 16.04.2024
The article was submitted 22.12.2023; accepted for publication 16.04.2024

Научная статья

УДК 66.067.8.09:544.433

doi: 10.17223/24135542/33/7

Кинетика фотоокисления двухатомных фенолов в присутствии пероксида водорода и персульфата калия

**Маргарита Александровна Ветрова¹,
Наталья Андреевна Иванцова², Полина Руслановна Каратаева³**

*^{1,2} Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия*

³ ООО «Экостандарт “Технические решения”», Москва, Россия

¹ vetrova.m.a@muctr.ru

² ivantsova.n.a@muctr.ru

³ pkarataeva@gmail.com

Аннотация. Сегодня очистка сточных вод от органических экотоксикантов — одна из важнейших задач. Ученые всего мира работают над поиском эффективной и безвредной технологии удаления и / или полной деструкции органических загрязнителей. Одним из решений являются технологии с применением ультрафиолетовых ламп с различными катализаторами. Ультрафиолетовые технологии в последнее время находят широкое применение в различных отраслях промышленности, особенно в процессах водоочистки и водоподготовки. Привлекательность фотоллиза обуславливается тем, что данные методы считаются экологически чистыми и занесены в справочники наилучших доступных технологий. В ходе работы был поставлен ряд экспериментальных работ по выявлению закономерностей кинетики процессов фотодеструкции двухатомных фенолов в модельных водных растворах под действием активных частиц. Все процессы были проведены на лабораторной установке проточного типа. В качестве ультрафиолетового излучателя выбрана лампа на 254 нм, бактерицидная, специальная безозоновая фирмы OSMAR, Финляндия, мощностью 9 Вт. Время контакта модельного раствора с реактором варьировали от 20 до 120 с. Количественное определение двухатомных фенолов проводили спектрофотометрическим методом. В качестве каталитических добавок были выбраны пероксид водорода (3%-ный раствор) и персульфат калия. В ходе работы были определены возможности воздействий для достижения высокой эффективности очистки воды от двухатомных фенолов. Представлены результаты по фотоокислению водных растворов пирокатехина, резорцина и гидрохинона в присутствии микродобавок пероксида водорода и персульфата калия. Объем микродобавок варьировали согласно стехиометрическому соотношению от 1 до 5 долей. Показано, что с эффективностью до 99% возможно проводить фотодеструкцию двухатомных фенолов. При мольных соотношениях фенол : окислитель — 1:5 наблюдается увеличение скорости реакции фотоокисления в 3–5 раз. Установлено, что в процессе деструкции идет разрыв бензольного кольца, а основными продуктами разложения двухатомных фенолов являются одноосновные карбоновые кислоты и формальдегид.

Ключевые слова: фенолы, окисление, УФ-излучение, пероксид водорода, персульфат калия

Для цитирования: Ветрова М.А., Иванцова Н.А., Каратаева П.Р. Кинетика фотоокисления двухатомных фенолов в присутствии пероксида водорода и персульфата калия // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 33. С. 75–86. doi: 10.17223/24135542/33/7

Original article

doi: 10.17223/24135542/33/7

Diatomic phenols photo-oxidation kinetics in the presence of hydrogen peroxide and potassium persulfate

Margarita A. Vetrova¹, Natalya A. Ivantsova², Polina R. Karataeva³

^{1,2} D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

³ Ecostandard Technical Solutions, Moscow, Russia

¹ vetrova.m.a@muctr.ru

² ivantsova.n.a@muctr.ru

³ pkarataeva@gmail.com

Abstract. Today, wastewater treatment from organic ecotoxics is one of the most important tasks. Scientists all over the world are working to find an effective and harmless technology for the removal and/or complete destruction of organic pollutants. One of the solutions is technologies using ultraviolet lamps with various catalysts. UV technologies have recently been widely used in various industries, especially in water treatment and water treatment processes. The attractiveness of photolysis is due to the fact that these methods are considered environmentally friendly and are listed in the directories of the best available technologies. In the course of the work, a number of experimental studies were carried out to identify the regularities of the kinetics of the photodestruction processes of diatomic phenols in model aqueous solutions under the action of active particles. All processes were carried out on a laboratory flow-type installation. A 254 nm bactericidal, special ozone-free lamp from OSMAR, Finland, with a power of 9 watts was chosen as an ultraviolet emitter. The contact time of the model solution with the reactor varied from 20 to 120 s. The quantitative determination of diatomic phenols was carried out by the spectrophotometric method. Hydrogen peroxide (3% solution) and potassium persulfate were selected as catalytic additives. In the course of the work, the possibilities of impacts to achieve high efficiency of water purification from diatomic phenols were identified. The paper presents the results of photooxidation of aqueous solutions of pyrocatechin, resorcinol and hydroquinone in the presence of microadditives of hydrogen peroxide and potassium persulfate. The volume of microadditives was varied according to the stoichiometric ratio from 1 to 5 fractions. It has been shown that photodestruction of diatomic phenols is possible with an efficiency of up to 99%. At molar ratios, phenol:oxidizer - 1:5 there is an increase in the rate of the photooxidation reaction by 3-5 times. It has been established that the benzene ring breaks during the destruction process, and the main decomposition products of diatomic phenols are monobasic carboxylic acids and formaldehyde.

Keywords: phenols, oxidation, UV radiation, hydrogen peroxide, potassium persulfate

For citation: Vetrova, M.A., Ivantsova, N.A., Karataeva, P.R. Diatomic phenols photo-oxidation kinetics in the presence of hydrogen peroxide and potassium persulfate. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 33, 75–86. doi: 10.17223/24135542/33/7

Введение

Антропогенное воздействие на окружающую среду посредством увеличения вредной промышленности приводит к значительному увеличению загрязняющих веществ в водной среде. Согласно данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) более 700 млн человек в более чем 40 странах мира страдают от нехватки качественной питьевой воды, из них почти 150 млн человек потребляют в пищу никак не очищенную воду. Несанкционированные и недостаточно очищенные сбросы промышленных предприятий в канализационную систему приводят к многочисленным заболеваниям и высокой смертности населения Земли.

Особую опасность представляют различные фенольные соединения, в частности двухатомные фенолы. Они активно попадают в природные воды из стоков нефтеперерабатывающей, нефтехимической (производство фенолформальдегидных смол), деревообрабатывающей (производство клея, фанеры), пластмассовой и лакокрасочной промышленности. Фенол и его производные способны к фототрансформированию во вторичные загрязняющие вещества, которые также могут представлять опасность для жизни и здоровья человека [1]. При употреблении воды, загрязненной фенолами, могут возникать мышечный тремор, нарушение координации движений, а также ожоги слизистых оболочек.

Для очистки сточных вод, содержащих фенол и его производные, доступно большое количество различных технологий, обладающих определенными положительными и отрицательными чертами. В выборе того или иного метода очистки сточных вод играет роль огромное количество факторов: от экономической составляющей и состава воды до площади для реализации процесса. В ряде случаев традиционные технологии очистки воды не позволяют обеспечить требуемое ее качество. Кроме того, при применении некоторых методов, например хлорирования, для удаления органических соединений, растворенных в воде, возможно образование суперэтоксикантов, таких как дибензо-*p*-фураны, дибензо-*p*-диоксины и пр.

Одними из наиболее перспективных и современных методов деструкции органических соединений, в том числе двухатомных фенолов, являются высокоактивные окислительные процессы (AOPs; Advanced Oxidation Processes) [2, 3]. Преимущества данных методов – высокая окислительная способность, быстрая скорость реакции, широкая область применения, а также образование меньшего количества вторичных загрязняющих веществ в сравнении с классическими методами очистки [1, 4, 5]. Использование, например, фотолиза может позволить повысить качество воды, снижая концентрации органических экотоксикантов в десятки раз [6].

В случае комбинированного воздействия УФ-излучения и окислителя (пероксида водорода, персульфата калия, реактива Фентона) очистка воды от органических соединений происходит за счет фотолитических реакций, в результате которых образуются гидроксильные и гидропероксидные радикалы. Первая стадия свободно-радикального механизма с участием гидрок-

сильного радикала представляет собой гидроксилирование ароматического кольца с образованием гидрохинонов, которые далее окисляются путем отщепления водорода с получением бензохинонов. Затем бензохиноновое кольцо расщепляется до муконовых кислот, которые разлагаются под действием ОН-радикалов с образованием малеиновой, фумаровой и щавелевой кислот. Все возникшие промежуточные продукты в конечном итоге окисляются в основном до щавелевой и муравьиной кислот, которые окончательно разрушаются после длительного времени фотоокисления до диоксида углерода и неорганических кислот.

Однако из-за большого количества возможных побочных реакций, протекающих в ходе фотоллиза, и сложности системы практически невозможно выявить единую закономерность протекания процесса фотоокисления для всей группы органических экотоксичных соединений, не говоря уже о лимитирующих стадиях. Ввиду этого оптимизация фотореакторов в реальных условиях применения практически невозможна. Исследования, посвященные АОРs-процессам, необходимы в каждом конкретном случае для широкого и / или частного применения в реальных условиях.

Поэтому целью данного исследования было изучение кинетики трансформации двухатомных фенолов (пирокатехина, гидрохинона и резорцина) под действием ультрафиолетового излучения в присутствии микродобавок окислителей – пероксида водорода и персульфата калия.

Методы

В качестве объектов исследования были выбраны модельные водные растворы двухатомных фенолов ($C_6H_6O_2$) с исходной концентрацией (C_0) 10 мг/л (91 мкмоль/л) – пирокатехин (1,2-дигидроксibenзол), резорцин (резорцинол, 1,3-дигидроксibenзол, мета-дигидроксibenзол) и гидрохинон (пара-дигидроксibenзол, бензол-1,4-диол, хинол).

Оценку фотоокисления фенолов проводили в присутствии и при отсутствии веществ-окислителей (микродобавок): пероксида водорода – 3% (аптечный раствор, производитель Тульская ФФ), и персульфата калия – 4,6%, в мольных соотношениях фенол : микродобавка = 1:1, 1:2, 1:5.

В ходе экспериментальных исследований была использована лабораторная установка, представленная на рис. 1. С помощью перистальтического насоса раствор поступает в УФ-установку, где он проходит по кварцевому спиралевидному змеевику вокруг соосно расположенной лампы. Лампа и змеевик заключены в корпус. Насос и приемник соединены с кварцевым змеевиком гибкими силиконовыми шлангами. Мощность излучения УФ-лампы на длине волны 200–280 нм составляет 2,5 Вт. Кварцевый змеевик состоит из 35 витков, объем контактной зоны 60 мл, диаметр витка 60 мм, внешний диаметр трубки 5 мм, расстояние между витками 2 мм, высота змеевика 245 мм. Лампа 254 нм бактерицидная, специальная безозоновая (OSMAR) Финляндия (мощность 9 Вт). Время контакта жидкости с зоной облучения (τ , с) варьировали в диапазоне от 30 до 120 с.

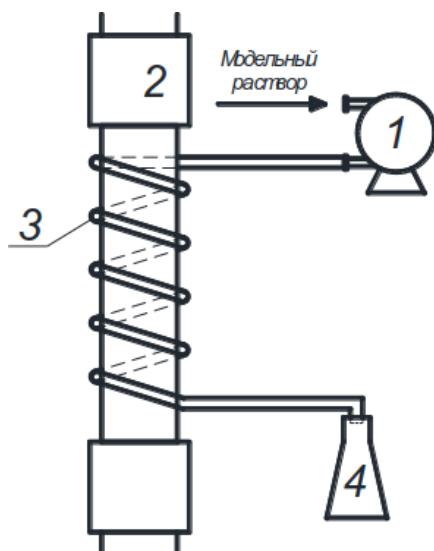


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 – перистальтический насос; 2 – УФ-лампа; 3 – кварцевый змеевиковый фотореактор; 4 – приемник

Методика количественного определения содержания двухатомных фенолов в исследуемой воде основана на образовании соединений фенола, производных и гомологов с 4-аминоантипирином (1-фенил-2,3-диметил-4-аминопиразолон) в присутствии персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ при $\text{pH } 10 \pm 0.2$ [7]. Спектрофотометрический метод определения формальдегида основан на том, что при добавлении фенилгидразина к раствору в присутствии гексацианоферрата калия происходит образование фенилгидразона, причем промежуточный продукт этого окисления конденсируется с формальдегидом, образуя вещество, окрашенное в оранжево-красный цвет [7]. Фотометрический метод определения суммы одноосновных карбоновых кислот основан на цветной реакции данных соединений (на примере муравьиной кислоты) с м-ванадатом аммония [7].

Для нахождения скоростей фотоокисления проводилась обработка кинетических кривых деструкции с использованием программного обеспечения пакета Origin 8.0. Расчет начальных скоростей процесса фотоокисления проводили на основании определения скорости: $v = -dC/d\tau$, где v – скорость процесса в $\text{мкмоль/л}\cdot\text{с}$, C – концентрация фенола в мкмоль/л , τ – время процесса в секундах. Экспериментальные кинетические кривые аппроксимировали по зависимости вида, исходя из предположения о первом порядке:

$$y = a \cdot \exp(-x/b) + c,$$

где a , b , c – константы.

Скорости процесса рассчитывали для начального момента времени, поскольку в течение проведения эксперимента могут проходить вторичные реакции, влияющие на процесс окисления. Начальную скорость фотодеструкции (v_0) фенолов определяли как значение производной данной функции

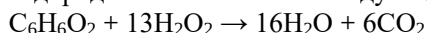
при $\tau = 0$, что для выбранной зависимости совпадает со значением константы a :

$$\begin{aligned} dy/dx &= -a/b \cdot \exp(-x/b), \\ v_0 &= a/b \cdot \exp(0/b) = a/b. \end{aligned}$$

Результаты

Кинетика фотоокисления фенолов в присутствии пероксида водорода

Уравнение реакции фотоокисления модельных растворов фенолов в присутствии пероксида водорода можно записать следующим образом:



Согласно стехиометрическому соотношению для фотоокисления фенолов с начальной концентрацией 0,09 ммоль/л необходимо 1,18 ммоль/л пероксида водорода.

На рис. 2 показано изменение относительной концентрации пирокатехина, гидрохинона и резорцина во времени при различных мольных соотношениях.

Определено, что кинетика деструкции фенолов имеет экспоненциальный характер, причем при увеличении мольного соотношения фенол : H_2O_2 в 2 и 5 раз снижение концентрации его происходит интенсивнее.

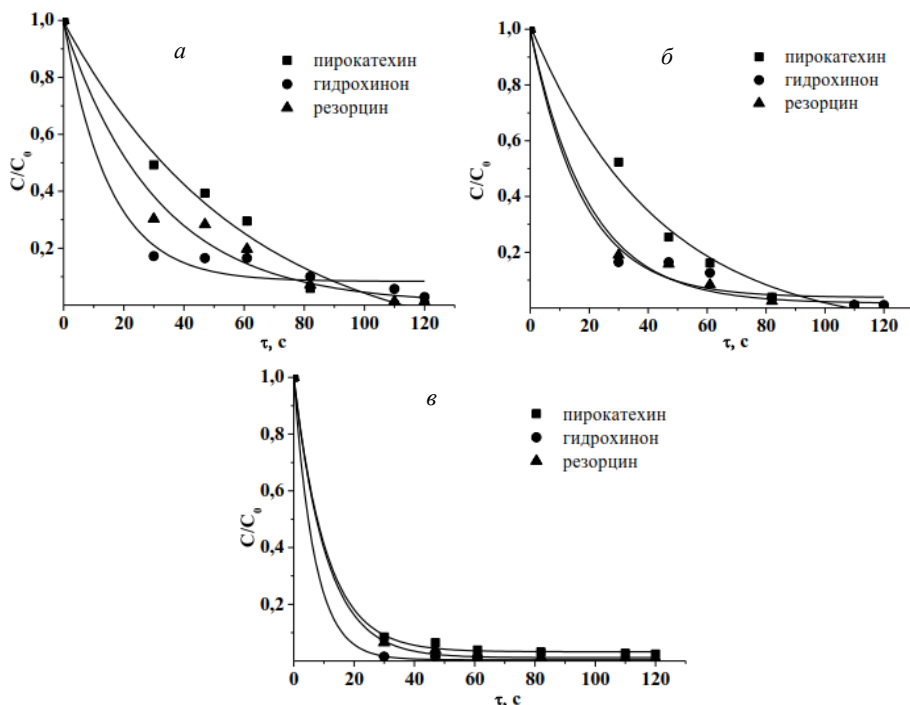


Рис. 2. Кинетические кривые фотоокисления фенолов в присутствии пероксида водорода (метод УФ/ H_2O_2) в мольных соотношениях 1:1 (а), 1:2 (б) и 1:5 (в)

Как видно из рис. 2, введение пероксида водорода значительно интенсифицирует процесс фотодеструкции двухатомных фенолов. При добавлении пероксида водорода в стехиометрическом соотношении 1:1 уже через 90 с наблюдается эффективность более 85%.

Кинетика фотоокисления фенолов в присутствии персульфата калия

Фотоокисление двухатомных фенолов в присутствии персульфата калия проводилось с варьированием концентрации в стехиометрическом соотношении аналогично предыдущему опыту. Результаты эксперимента приведены на рис. 3.

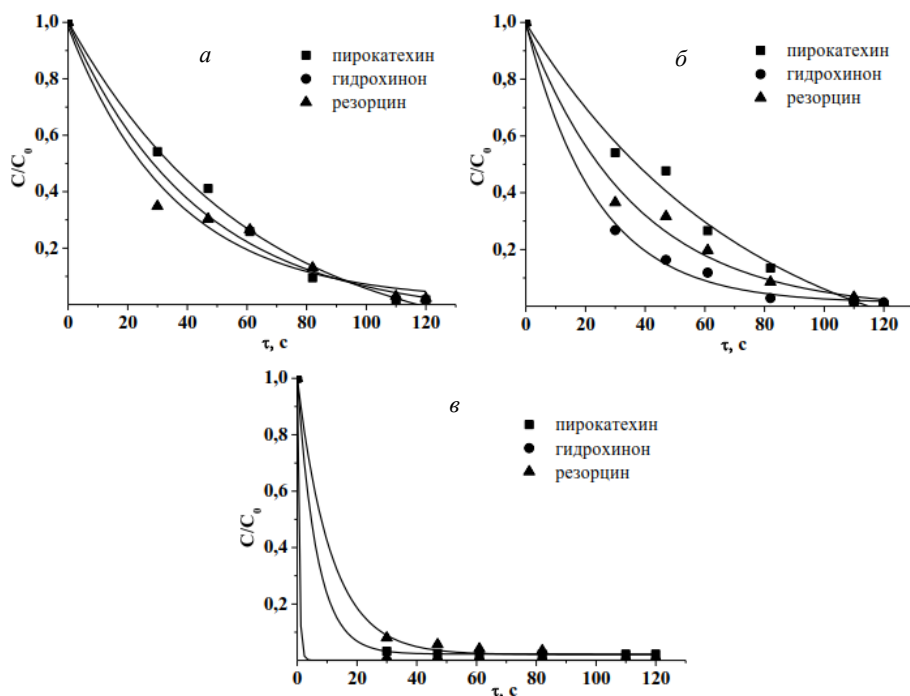


Рис. 3. Кинетические кривые фотоокисления фенолов в присутствии персульфата калия (метод УФ/ $K_2S_2O_8$) в мольных соотношениях 1:1 (а), 1:2 (б) и 1:5 (с)

Анализ рис. 2, 3 показывает, что добавление персульфата калия в систему окисления также приводит к интенсификации процесса, однако при добавлении в малом соотношении значительно хуже пероксида водорода. Уравнение реакции, протекающей при фотовоздействии персульфата калия на модельные растворы двухатомных фенолов общей формулы, можно записать как



При комбинированном УФ-излучении и микродобавок окислителей пероксида водорода и персульфата калия происходит образование таких реак-

ционных радикалов, как гидроксильные ($\text{OH}\cdot$) и гидропероксидные ($\text{HO}_2\cdot$). Свободные радикалы в пределах микросекунд неселективно реагируют с фенолами и могут действовать и как радикальные переносчики в цепных реакциях. Тем самым при увеличении концентрации микродобавок в системе фотолиза происходит нарастание таких радикалов, которые, в свою очередь, вступают в реакции фотоокисления с фенолами и приводят к ускорению реакции.

В таблице приведены расчеты скоростей фотоокисления двухатомных фенолов методами УФ/ H_2O_2 и УФ/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Скорости фотоокисления фенолов (мкмоль/л·с)

Фенол	Мольное соотношение		
	1:1	1:2	1:5
	метод УФ/ H_2O_2		
Пирокатехин	1,3	1,4	8,8
Гидрохинон	3,1	5,4	11,5
Резорцин	5,2	6,9	8,2
	метод УФ/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$		
Пирокатехин	1,1	1,3	14,6
Гидрохинон	1,8	1,9	11,1
Резорцин	1,8	4,2	5,2

Исходя из полученных данных, наиболее подвержен фотоокислению парадигидроксibenзол (гидрохинон), наиболее устойчив – мета-дигидроксibenзол (резорцин).

Кинетика образования продуктов фотоокисления двухатомных фенолов

Согласно данным [8] при фотоокислении одноатомного фенола в присутствии пероксида водорода основными продуктами являются формальдегид и кислоты, причем формальдегид является конечным продуктом.

На рис. 4, 5 приведены зависимости изменения концентраций одноосновных карбоновых кислот (КК) и формальдегида от времени экспозиции фотоокисления в присутствии пероксида водорода (см. рис. 4) и персульфата калия (см. рис. 5).

Установлено, что в зависимости от структурной изомерии фенолов (ориентации OH -групп в молекуле) кинетика образования кислот и альдегидов различна. Так, при фотоокислении фенолов в присутствии пероксида водорода кинетика образования суммы одноосновных карбоновых кислот и формальдегида описывается кривой с максимумом. При комбинированном воздействии персульфата калия и УФ-излучения механизм окисления пирокатехина и резорцина различен. В случае обработки пирокатехина кинетика образования формальдегида описывается возрастающей кривой, а кислот – с явно выраженным максимумом. Следует отметить, что сходные закономерности (последовательность образования кислот, альдегидов и CO_2) наблюдаются при окислительном воздействии водных растворов одноатомного

фенола [8, 9] и 2,4-дихлорфенола [10]; по-видимому, такая кинетика является общей для производных ароматических соединений. Однако при фото-воздействии на водные растворы резорцина с увеличением времени кон-такта концентрация формальдегида проходит через максимум, т.е. в даль-нейшем он разлагаются до конечных продуктов окисления (предположи-тельно до CO_2).

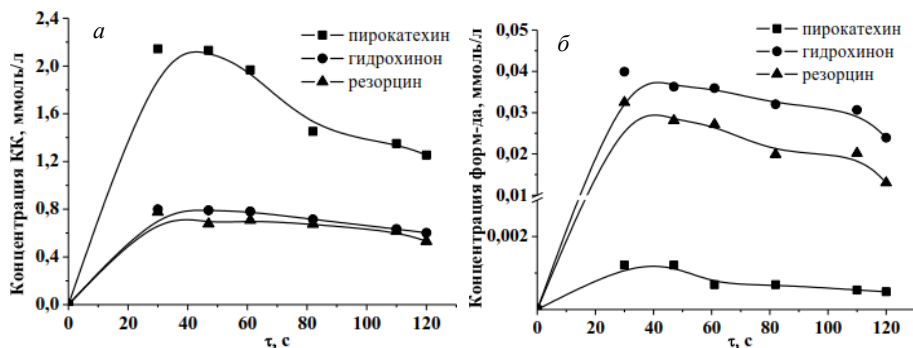


Рис. 4. Кинетика образования продуктов фотодеструкции фенолов в присутствии пероксида водорода при соотношении 1:5: а – одноосновных карбоновых кислот (КК), б – формальдегида

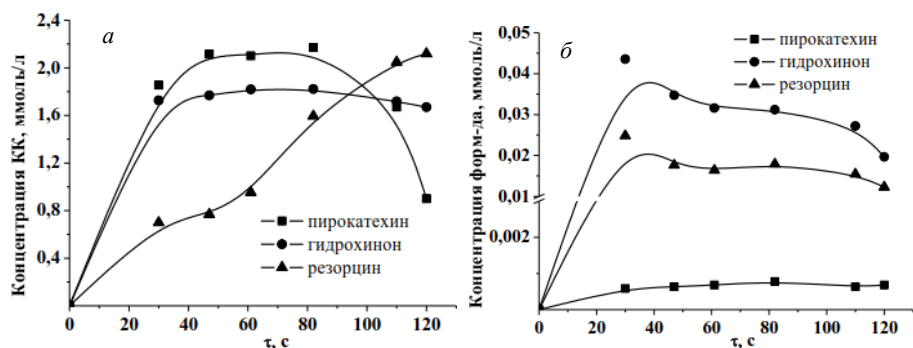


Рис. 5. Кинетика образования продуктов фотодеструкции фенолов в присутствии персульфата калия при соотношении 1:5: а – одноосновных карбоновых кислот (КК), б – формальдегида

Анализ состава продуктов при фотолизе фенолов с пероксидом водорода и / или персульфатом калия сильно зависит от их концентрации в водном рас-творе. При больших концентрациях окислителя (мольное соотношение 1:5) происходит накопление продуктов распада фенола, в частности неопреде-льных соединений, которые могут присоединить гидроксильные группы по двойной связи.

Среди простых кислородсодержащих производных, образующихся при фотолизе, наиболее отрицательное действие оказывают альдегиды, придаю-щие воде неприятный запах и активно поглощающие из нее растворенный

кислород. В экспериментах (см. рис. 4, 5) установлено, что во всех случаях изменение во времени концентрации альдегидов имеет максимум или крайне мало, что указывает на то, что они достаточно эффективно разрушаются, превращаясь в соответствующие органические кислоты. Кислоты при длительном фотовоздействии в присутствии окислителей могут окисляться дальше по С–Н-группам вплоть до полного разрушения скелета.

Из полученных данных следует, что окисление двухатомных фенолов протекает неполностью, но с разрывом бензольного кольца. Также следует отметить, что при длительном времени экспозиции концентрация карбоновых кислот и формальдегида снижается, что указывает на возможность полной деградации (до углекислого газа и воды) двухатомных фенолов с помощью высокоинтенсивных окислительных процессов. Для протекания такого процесса требуется увеличение концентрации катализатора или увеличение времени экспозиции.

Выводы

1. Двухатомные фенолы мало подвержены высокоактивным окислительным процессам без введения дополнительных катализаторов.

2. Пероксид водорода и персульфат калия могут выступать в качестве катализаторов и в мольном соотношении 1:5 позволяют достичь эффективность фотоокисления двухатомных фенолов выше 95%.

3. В процессе фотоокисления двухатомных фенолов разрушается стойкое бензольное кольцо до простейших одноосновных карбоновых кислот и формальдегида.

4. Для достижения полной очистки (деградации карбоновых кислот и формальдегида) требуется дополнительное введение катализаторов или увеличение времени экспозиции.

5. Из экспериментов следует, что мета-расположение гидроксильных групп в молекуле фенола более устойчиво, чем пара-расположение.

6. Фотоокисление ароматических соединений (на примере двухатомных фенолов) в присутствии микродобавок как пероксида водорода, так и персульфата калия может быть использовано и на стадии предобработки сточных вод, и для «кондиционирования» выходных потоков.

Список источников

1. Dhariwal S., Mittal M. Wastewater treatment with perovskite-based photocatalysts: Environmental sustainability from a green perspective // *Materials Today: Proceedings*. 2023. doi: 10.1016/j.matpr.2023.03.048
2. Matafonova G., Batoev V. Recent advances in application of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes: a review // *Water Research*. 2018. Vol. 132. P. 177–189.
3. Lozano I., Perez-Guzman C.J., Mora A. et al. Pharmaceuticals and personal care products in water streams: Occurrence, detection, and removal by electrochemical advanced oxidation processes // *Science of The Total Environment*. 2022. Vol. 827. Art. 154348.

4. Mahmoudi F., Saravanakumar K., Maheskumar V. et al. Application of perovskite oxides and their composites for degrading organic pollutants from wastewater using advanced oxidation processes: review of the recent progress // *Journal of Hazardous Materials*. 2022. Vol. 436 (13). Art. 129074.
5. Yang Q., Ma Y., Chen F. et al. Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water // *Chemical Engineering Journal*. 2019. Vol. 378. Art. 122149.
6. Emzhina V., Kuzin E., Babusenko E., Krutchinina N. Photodegradation of tetracycline in presence of H₂O₂ and metal oxide based catalysts // *Journal of Water Process Engineering*. 2020. Vol. 39 (29). Art. 101696.
7. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984.
8. Иванцова Н.А. Паничева Д.А., Кузнецов О.Ю. Окислительная деструкция фенола в водной среде при совместном воздействии ультрафиолетового излучения и пероксида водорода // *Химия высоких энергий*. 2020. Т. 54, №1. С. 13–18.
9. Bobkova E.S., Rybkin V.V. Peculiarities of energy efficiency comparison of plasma chemical reactors for water purification from organic substances // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2015. Vol. 35, № 1. P. 133–142.
10. Gushchin A.A., Grinevich V.I., Shulyk V.Y. et al. Destruction Kinetics of 2,4 Dichlorophenol Aqueous Solutions in an Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge in Oxygen // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2018. Vol. 38, № 1. P. 123–134.

References

1. Dhariwal S., Mittal M. Wastewater treatment with perovskite-based photocatalysts: Environmental sustainability from a green perspective. *Materials Today: Proceedings*. 2023. doi: 10.1016/j.matpr.2023.03.048
2. Matafonova G., Batoev V. Recent advances in application of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes: a review. *Water Research*. 2018. Vol. 132. P. 177–189.
3. Lozano I., Perez-Guzman C.J., Mora A. et al. Pharmaceuticals and personal care products in water streams: Occurrence, detection, and removal by electrochemical advanced oxidation processes. *Science of The Total Environment*. 2022. Vol. 827. Art. 154348.
4. Mahmoudi F., Saravanakumar K., Maheskumar V. et al. Application of perovskite oxides and their composites for degrading organic pollutants from wastewater using advanced oxidation processes: review of the recent progress. *Journal of Hazardous Materials*. 2022. Vol. 436 (13). Art. 129074.
5. Yang Q., Ma Y., Chen F. et al. Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water. *Chemical Engineering Journal*. 2019. Vol. 378. Art. 122149.
6. Emzhina V., Kuzin E., Babusenko E., Krutchinina N. Photodegradation of tetracycline in presence of H₂O₂ and metal oxide based catalysts. *Journal of Water Process Engineering*. 2020. Vol. 39 (29). Art. 101696.
7. Lurie Yu.Yu. *Analytical chemistry of industrial wastewater*. M.: Chemistry, 1984.
8. Ivantsova N.A., Panicheva D.A., Kuznetsov O.Yu. Oxidative degradation of phenol in an aqueous environment under the combined influence of ultraviolet radiation and UK peroxide. *High Energy Chemistry*. 2020. Vol. 54. № 1. P. 13–188.
9. Bobkova E.S., Rybkin V.V. Peculiarities of energy efficiency comparison of plasma chemical reactors for water purification from organic substances. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2015. Vol. 35, № 1. P. 133–142.
10. Gushchin A.A., Grinevich V.I., Shulyk V.Y. et al. Destruction Kinetics of 2,4 Dichlorophenol Aqueous Solutions in an Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge in Oxygen. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2018. Vol. 38, № 1. P. 123–134.

Сведения об авторах:

Ветрова Маргарита Александровна – аспирант Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева (Москва, Россия). E-mail: vetrova.m.a@muctr.ru

Иванцова Наталья Андреевна – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры промышленной экологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева (Москва, Россия). E-mail: ivantsova.n.a@muctr.ru

Каратаева Полина Руслановна – специалист лаборатории ООО «Экостандарт “Технические решения”» (Москва, Россия). E-mail: pkarataeva@gmail.com

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Vetrova Margarita A. – Graduate Student, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Moscow, Russia). E-mail: vetrova.m.a@muctr.ru

Ivantsova Natalya A. – Associate Professor, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Industrial Ecology, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Moscow, Russia). E-mail: ivantsova.n.a@muctr.ru

Karataeva Polina R. – Laboratory Specialist, Ecostandard Technical Solutions (Moscow, Russia). E-mail: pkarataeva@gmail.com

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 04.12.2023; принята к публикации 16.04.2024

The article was submitted 04.12.2023; accepted for publication 16.04.2024

Научная статья

УДК 53.01.86

doi: 10.17223/24135542/33/8

Связь между фундаментальными физическими постоянными и параметрами таблицы Д.И. Менделеева

Юрий Сергеевич Саркисов

*Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Томск, Россия, sarkisov@tsuab.ru*

Аннотация. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева не только отражает химическую классификацию атомов, но и хранит в себе еще не разгаданные коды природы. Известно, что на разных уровнях организации структуры Вселенной все процессы можно описать с помощью так называемых мировых констант, таких как скорость света, постоянная Планка, элементарный заряд и др. Особое место среди них занимает постоянная тонкой структуры, безразмерная величина, объединяющая многие мировые константы. Автор предположил, что должна существовать связь между фундаментальными физическими постоянными и параметрами таблицы Д.И. Менделеева. Выявлению таких закономерностей и посвящена настоящая статья.

Ключевые слова: постоянная тонкой структуры, константы Фейгенбаума, скорость света, постоянная Планка, отношение массы протона к массе электрона, квантовые числа, орбитальное квантовое число, диады, числа золотой пропорции

Для цитирования: Саркисов Ю.С. Связь между фундаментальными физическими постоянными и параметрами таблицы Д.И. Менделеева // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 33. С. 87–92. doi: 10.17223/24135542/33/8

Original article

doi: 10.17223/24135542/33/8

The relationship between the fundamental physical constants and the parameters of the D.I. Mendeleev table

Yury S. Sarkisov

*Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering,
Tomsk, Russia, sarkisov@tsuab.ru*

Abstract. The periodic system of elements of D.I. Mendeleev reflects not only the chemical classification of atoms, but also stores the codes of nature that have not yet been solved. It is known that at different levels of the organization of the structure of the Universe, all processes can be described using so-called world constants, such as the speed of light, Planck's constant, elementary charge, etc. A special place among them is occupied by a fine structure constant, a dimensionless quantity that unites many world constants. The author suggested that there should be a connection between the

fundamental physical constants and the parameters of the D.I. Mendeleev table. This article is devoted to identifying such patterns.

Keywords: thin structure constant, Feigenbaum constants, speed of light, Planck constant, ratio of proton mass to electron mass, quantum numbers, orbital quantum number, dyads, golden proportion numbers

For citation: Sarkisov, Y.S. The relationship between the fundamental physical constants and the parameters of the D.I. Mendeleev table. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 33, 87–92. doi: 10.17223/24135542/33/8

Введение

Физические постоянные – 28 фундаментальных констант и их различные комбинации – играют особую роль в теоретической физике и других естественных науках. Раскрытие причин той или иной взаимосвязи между физическими постоянными величинами может привести к открытию новых загадок природы. Особую роль среди физических констант играет постоянная тонкой структуры (ПТС), которая представляет собой безразмерную величину, впервые введенную в науку в 1916 г. А. Зоммерфельдом [1].

В терминах других фундаментальных физических констант постоянная тонкой структуры α может быть определена как

$$\alpha = \frac{e^2}{2\varepsilon_0 \hbar c} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c}, \quad (1)$$

где e – элементарный заряд ($1,602\,176\,634 \cdot 10^{-19}$ Кл), h – постоянная Планка ($6,626\,070\,15 \cdot 10^{-34}$ Дж·Гц $^{-1}$); $\hbar$ – приведенная постоянная Планка, $\hbar = h/2\pi$; c – скорость света ($299\,792\,458$ м·с $^{-1}$); ε_0 – электрическая постоянная ($8,854\,187\,812\,8(13) \cdot 10^{-12}$ Ф·м $^{-1}$).

Представляет также значительный интерес эмпирическая формула для определения ПТС, предложенная в работе [2]:

$$\alpha_p^{-1} = \pi \left[\frac{\left(\frac{m_p}{m_e}\right)^{1/2} + 1 \frac{1}{\pi\sqrt{2}}}{1 + \frac{m_e}{\pi\sqrt{2}} \frac{1}{m_p}} \right], \quad (2)$$

где m_p – масса протона, m_e – масса электрона, α – постоянная тонкой структуры.

Формула (2) отражает глубокую связь ПТС с базовым отношением m_p/m_e . Точность расчетов не превышает $2,5 \cdot 10^{-2}\%$.

Из научной литературы известны различные эмпирические соотношения между ПТС и многими другими фундаментальными константами мироздания [3]. Среди них особо можно указать на связь ПТС с первой константой Фейгенбаума:

$$\frac{1}{\alpha} = 137 + \frac{K_1}{1/\alpha - K_1 \pi/2}, \quad (3)$$

где K_1 – первая константа Фейгенбаума.

Однако приближенные, а не точные, формулы аналитической взаимосвязи ПТС с великими числами π , e , Φ (где Φ – число золотого сечения) остаются до сих пор загадкой и требуют дальнейшего теоретического обоснования. Более того, точность подобных эмпирических формул не превышает 0,005%. Представляет также особый интерес связь ПТС с постоянной Авогадро:

$$\alpha = 4\pi R_{\infty} F e / m_e) / N_A \approx 1/137,030, \quad (4)$$

где R_{∞} – постоянная Ридберга для случая бесконечной массы ядра, F – постоянная Фарадея, N_A – постоянная Авогадро.

Представляет также интерес формула, приведенная в работе [6]:

$$\frac{m_{\text{He}}}{m_{\text{H}}} = \frac{4}{1+\alpha}, \quad (5)$$

где m_{He} – масса атома гелия, m_{H} – масса атома водорода.

Все приведенные выше формулы указывают на вероятную взаимосвязь ПТС с параметрами таблицы Д.И. Менделеева.

Цель настоящей работы – выявление аналитических зависимостей между параметрами периодической системы Д.И. Менделеева и фундаментальными физическими константами природы.

Теоретическая часть

Ранее в работах [5–9] нами было показано, что верхняя граница таблицы Д.И. Менделеева существует. На это указывает постепенное линейное снижение отношения суммы порядковых номеров элементов к сумме их атомных масс в диаде с увеличением их числа на одну и ту же величину – 0,04, превращающуюся в 0 в диапазоне от 13-й до 14-й диады. Интересно отметить, что в группах это отношение для всех известных 118 элементов независимо от номера группы представляет собой постоянную величину. Резонно предположить, что и в дальнейшем с увеличением числа диад оно будет оставаться постоянным. Тринадцатой диаде соответствует число $l = 26$, а четырнадцатой – $l = 27$. Эмпирическая связь числа 26 с отношением m_p/m_e дана в работах [10, 11]:

$$6\pi^5 = \frac{m_p}{m_e}, \quad (6)$$

$$m_p = (n + 1)m_e/2\alpha. \quad (7)$$

Нами предложена более простая формула [12]:

$$l \approx 2\alpha \frac{m_p}{m_e} \quad (8)$$

При $l = 26,5801 \times 1/\alpha = 137,036\dots$, что с высокой точностью совпадает с современным значением ПТС.

$$l = \frac{8\pi R F e m_p}{m_e^2 N_A}, \quad (9)$$

где l – орбитальное квантовое число максилемента.

Связь между ПТС и первой и второй постоянными Фейгенбаума дана в формуле, предложенной нами:

$$\alpha = (K_1 K_2)^2. \quad (10)$$

Отсюда вытекает приближенная взаимосвязь числа l с постоянными Фейгенбаума и ПТС:

$$(\sqrt{l})^3 \approx (K_1 K_2)^2 \approx 1/\alpha. \quad (11)$$

Интересно отметить, что все величины в формуле (11) стремятся к 1.

Можно показать, что произведение прямого и обратного чисел золотого сечения равно массе протона, умноженной на число Авогадро, так как произведение этих чисел также стремится к 1. Это означает, что l связано с числами золотого сечения следующим выражением:

$$(l)^3 \alpha \approx \alpha (K_1 K_2)^2 = \frac{\Phi}{f}, \quad (12)$$

где f – обратное число золотой пропорции.

Заключение

Сопоставление значений числа l с ПТС позволяет сделать предположение, что квантовые числа характеризуются целыми натуральными числами только от первой до тринадцатой диады, т.е. от $l = 0$ до $l = 26$.

По-видимому, за пределами этого диапазона квантовые числа могут иметь дробные значения. В этой связи можно допустить существование разных форм водорода типа гидрино и, соответственно, разных форм максиземента. Но этот парадоксальный вывод требует серьезного теоретического обоснования и экспериментального подтверждения.

Приближенный характер приведенных формул вызывает некоторое неудовлетворение, но, на наш взгляд, они имеют глубокий эвристический смысл. Безусловно, в ближайшее время будут открыты новые аналитические зависимости между квантовыми числами периодической системы и мировыми фундаментальными константами.

Следует заметить, что приближенный характер приведенных формул может иметь фундаментальную природу и отражать наблюдаемую асимметрию явлений во Вселенной.

Конечно же, следует надеяться, что в будущем могут быть установлены точные аналитические зависимости между параметрами таблицы Менделеева и мировыми фундаментальными константами.

Список источников

1. Зоммерфельд А. Строение атома и спектры. М. : Гостехиздат, 1956. 81 с.
2. Мискинова Н.А., Швилкин Б.Н. О соотношении между фундаментальными физическими постоянными // Наука и технологические разработки. 2012. Т. 91, № 3. С. 25–32.

3. Ольчак А.С. О возможной связи фундаментальных констант физики: постоянной тонкой структуры и постоянной Фейгенбаума // *Естественные и технические науки*. 2009. Т. 2. С. 19–21.
4. Саркисов Ю.С. К определению предельного числа химических элементов // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. 2017. № 9. С. 83–89.
5. Саркисов Ю.С. Гипотетическая структура будущей таблицы Д.И. Менделеева // *Техника и технология силикатов*. 2019. Т. 26, № 1. С. 2–5.
6. Саркисов Ю.С. Общие новые закономерности распределения химических элементов (эноидов) с $Z > 118$ // *Техника и технология силикатов*. 2019. Т. 26, № 4. С. 124–125.
7. Саркисов Ю.С. Обобщение длиннопериодного и короткого варианта таблицы химических элементов Д.И. Менделеева с $Z > 118$ // *Техника и технология силикатов*. 2020. Т. 27, № 4. С. 98–103.
8. Грей Т. *Элементы: путеводитель по периодической таблице*. М. : Астрель, 2013. 240 с.
9. Саркисов Ю.С. О некоторых особенностях заполнения электронных оболочек атомов от водорода до сверхтяжелых элементов // *Техника и технология силикатов*. 2021. Т. 28, № 4. С. 140–144.
10. Lenz F. The Ratio of Proton and Electron Masses // *Physical Review*. 1951. Vol. 82. P. 554. doi: 10.1103/PhysRev.82.554.2
11. Nambu Y. An empirical mass spectrum of elementary particles // *Progress in Theoretical Physics*. 1952. Vol. 7. P. 595–596. doi: 10.1143/PTP.7.595
12. Саркисов Ю.С., Саркисов Д.Ю., Зубкова О.А. О линейном приближении решения проблемы определения верхней границы таблицы Менделеева // *Техника и технология силикатов*. 2023. № 1. С. 4–7.

References

1. Zommerfel'd A. *Stroenie atoma i spektry*. Moskva : Gostekhizdat, 1956. 81 s.
2. Miskinova N.A.; SHvilkin B.N. O sootnoshenii mezhdu fundamental'nymi fizicheskimi postoyannymi. *NTR*, 2012. T. 91, № 3. P. 25–32.
3. Ol'chak A.S. O vozmozhnoy svyazi fundamental'nyh konstant fiziki: postoyannoj tonkoj struktury i postoyannoj Fejgenbauma // *Estestvennye i tekhnicheskie nauki*, 2009. T. 2. P. 19–21.
4. Carkisov Yu.S. K opredeleniyu predel'nogo chisla himicheskikh elementov // *Vestnik Tomsogo gosudarstvennogo universiteta. Himiya*, 2017. № 9. P. 83–89.
5. Sarkisov Yu.S. Gipoteticheskaya struktura budushchej tablicy D.I. Mendeleeva // *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2019. T. 26. № 1. P. 2–5.
6. Sarkisov Yu.S. Obshchie novye zakonomernosti raspredeleniya himicheskikh elementov (eno-idov) s $Z > 118$ // *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2019. T. 26. № 4. P. 124–125.
7. Carkisov Yu.S. Obobshchenie dlinnoperiodnogo i korotkogo varianta tablicy himicheskikh elementov D.I. Mendeleeva s $Z > 118$ // *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2020. T. 27. № 4. P. 98–103.
8. Teodor Grej. *Elementy: putevoditel' po periodicheskoy tablice*. M. : Astrel', 2013. 240 p.
9. Sarkisov Yu.S. O nekotoryh osobennostyah zapolneniya elektronnykh obolochek atomov ot vodoroda do sverhtyazhelykh elementov // *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2021. T. 28. № 4. P. 140–144.
10. Lenz F. The Ratio of Proton and Electron Masses // *Physical Review*, 1951. V. 82. P. 554. <https://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.82.554.2>
11. Nambu Y. An empirical mass spectrum of elementary particles // *Progress in Theoretical Physics*, 1952. V. 7. P. 595–596. <https://dx.doi.org/10.1143/PTP.7.595>
12. Sarkisov Yu.S., Sarkisov D.YU., Zubkova O.A. O linejnom priblizhenii resheniya problemy opredeleniya verhnjej granicy tablicy Mendeleeva // *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2023. № 1. P. 4–7.

Сведения об авторе:

Саркисов Юрий Сергеевич – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химии общеобразовательного факультета Томского государственного архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: sarkisov@tsuab.ru

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Information about the author:

Sarkisov Yuriy S. – PhD, Professor, Department of Chemistry, Faculty of General Education, Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering, Tomsk, Russia. E-mail: sarkisov@tsuab.ru

The author declares no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 10.10.2023; принята к публикации 16.04.2024

The article was submitted 10.10.2023; accepted for publication 16.04.2024

Научная статья
УДК 544.478.02
doi: 10.17223/24135542/33/9

Синтез хромового соединения методом CVD и его исследование физическими методами

**Айгюн Забит Алиева¹, Ульвия Алиман Керимова²,
Сахиб Гаджи Юнусов³, Нушаба Муса Алиева⁴**

*^{1, 2, 3, 4} Институт нефтехимических процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева
Национальной академии наук Азербайджана, Баку, Азербайджан*

¹ aygundcs@yahoo.com

² kerimova-ulya@rambler.ru

³ sahib.yunusov1959@gmail.com

⁴ nushabaaliyeva2007@gmail.com

Аннотация. Представлены результаты исследований синтеза хромосодержащего соединения на основе хромовой соли природных нефтяных кислот, выделенных из нефти методом выщелачивания. Синтез был произведен методом CVD в условиях подачи Ag и H₂ в соотношении 2:1 в течение 4–8 ч при температуре 400–800°C. В результате произведенных операций на CVD (Chemical Vapor Deposition) из пяти- и шестигонной структуры соли природных нефтяных кислот сформировалась кристаллическая ромбоэдрическая структура из оксида хрома (Cr(III)Cat), подтвержденная рентгеновским X-Ray анализом. В итоге рентгенографического анализа образца Cr(III)Cat были определены размеры ячеек: $a = b = 4,958 \text{ \AA}$, $c = 13,593 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. В статье представлена гипотетическая структура синтезированного образца Cr(III)Cat, состоящая из оксида хрома ($n\text{Cr}_2\text{O}_3$). Также представлены результаты термического ТГ/ДТГ/ДТА-анализа хромовой соли природных нефтяных кислот, где наблюдается разложение образца в интервале температур от 189,3 до 264,9°C.

Методом динамического рассеяния света (ДРС) было исследовано распределение частиц синтезированного образца Cr(III)Cat, сформировавшегося в пределах 800–2 000 нм, гидродинамические радиусы которых составляют 1 482,3 нм.

Ключевые слова: синтез на CVD, хромовая соль природных нефтяных кислот, ТГ/ДТГ/ДТА-спектры соли природной нефтяной кислоты, состав природных нефтяных кислот, Cr содержащее соединение, структура хромового соединения, ДРС-гистограмма хромового соединения, X-Ray хромового соединения, экзотермический деструкционный процесс на X-Ray

Для цитирования: Алиева А.З., Керимова У.А., Юнусов С.Г., Алиева Н.М. Синтез хромового соединения методом CVD и его исследование физическими методами // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 33. С. 93–102. doi: 10.17223/24135542/33/9

Original article

doi: 10.17223/24135542/33/9

Synthesis of chrome compounds by CVD method and its study by physical methods

**Aygyun Z. Aliyeva¹, Ulvia A. Kerimova²,
Sahib G. Yunusov³, Nushaba M. Aliyeva⁴**

*^{1, 2, 3, 4}Academician Yu.H. Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes
of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan*

¹aygundcs@yahoo.com

²kerimova-ulya@rambler.ru

³sahib.yunusov1959@gmail.com

⁴nushabaaliyeva2007@gmail.com

Abstract. The article presents the results of research on the synthesis of a chromium-containing compound based on the chromium salt of natural petroleum acids isolated from raw oil by leaching. The synthesis was carried out by the CVD method under conditions of supplying Ar and H₂ in a ratio of 2:1, for 4-8 hours, at a temperature of 400-800°C. As a result of CVD (Chemical vapor deposition) operations, a crystalline rhombohedral structure of chromium oxide (Cr(III)Cat) was formed from the five- and hexagonal structure of salts of natural petroleum acids, confirmed by X-ray analysis. As a result of the X-ray analysis of the Cr(III)Cat sample, the cell dimensions were determined to be $a = b = 4.958 \text{ \AA}$, $c = 13.593 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. The article presents the hypothetical structure of a synthesized Cr(III)Cat sample consisting of chromium oxide ($n\text{Cr}_2\text{O}_3$). The work also presents the results of thermal TG/DTG/DTA analysis of the chromic salt of natural petroleum acids, where the decomposition of the sample from a temperature of 189.3°C to 264.9°C is observed.

The distribution of particles of a synthesized Cr(III)Cat sample formed in the range of 800-2000 nm, the hydrodynamic radii of 1482.3 nm, was studied using the dynamic light scattering (DLS) method.

Keywords: CVD synthesis, chromic salt of natural petroleum acids, TG/DTG/DTA spectra of natural petroleum acid salt, composition of natural petroleum acids, Cr containing compound, structure of chromium compound, DLS histogram of chromium compound, X-Ray chrome compound, exothermic destruction process on X-Ray

For citation: Aliyeva, A.Z., Kerimov, U.A., Yunusov, S.G., Aliyeva, N.M. Synthesis of chrome compounds by CVD method and its study by physical methods. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 33, 93–102. doi: 10.17223/24135542/33/9

Введение

Большинство нефтехимических и нефтеперерабатывающих процессов являются каталитическими, и потому потребность промышленности в производстве высокоэффективных катализаторов на основе республиканского сырья остается актуальной темой и сегодня. Среди них наиболее часто используемыми являются катализаторы, состоящие из металлов переменной

валентности, среди которых – хромовые соединения. Соединения хрома находят широкое практическое применение в качестве катализаторов процессов химической и химико-фармацевтической промышленности, органического синтеза и многих других. В нефтяной промышленности соединения хрома применяются в качестве катализаторов щелочных реакций, полимеризации, гидрогенизации и дегидрогенизации нефтепродуктов. Составляющей частью каталитической системы производства авиационного бензина и метилового спирта является бихромат калия, бензойной кислоты – хромовые соли и т.д. [1]. Ряд гетерогенных катализаторов в широких пределах ($1 \div 4\%$) содержит соединения шестивалентного хрома. В частности, общемировое производство полиэтилена основано на окиснохромовых катализаторах, при этом на 100 млн т целевого продукта необходимо более 60 тыс. т окиснохромовых катализаторов [2]. Также многие реакции современной органической химии опираются на гетерогенные каталитические системы, так как они превосходят гомогенные катализаторы по простоте технологии применения. Их легко можно отделить от реакционной зоны методом фильтрации или центрифугирования, они подвергаются многократному использованию, за счет чего и определяется их низкая себестоимость [3].

В предложенной статье представлены результаты опытов по синтезу хромсодержащих соединений на основе нефтяного сырья методом CVD.

Экспериментальная часть

Хромовая соль природных нефтяных кислот Cr(III) была синтезирована по методу, представленному в работе [4]. Природные нефтяные кислоты (ПНК) [5], были выделены из масляной фракции сырой нефти щелочным методом. Синтезированная соль природной нефтяной кислоты Cr(III)ПНК представлял собою липкую вязкую массу [6].

Дальнейшее преобразование хромовой соли природных нефтяных кислот производилось методом CVD (Коуо) в условиях подачи аргона и водорода в соотношении 2:1 в течение 4–8 ч при температуре 400–800°C. Скорость подачи газов: Ar = 0,2 л/мин; H₂ = 0,1 л/мин. Образованный образец Cr(III)Cat преобразился в темный порошок.

Термограммы (ТГ/ДТГ/ДТА) образца Cr(III)ПНК были исследованы на аппарате STA 449 F₃ фирмы NETZCSH (Германия). Повышением температуры 10 К/мин в инертных условиях были зафиксированы изменения на кривых ТГ/ДТГ, по которым определяли потерю массы образца в количественных значениях (мг; %). С помощью кривой ДТА определяли количество тепловой площади, потраченной на термические экзо- и эндоизменения в образце.

Фазовый состав и микроструктуру образца Cr(III)Cat определяли рентгеноструктурным методом на XRD TD3500 (Китай) с использованием CuK α -излучения и никелевого фильтра. Рентгенофазовые кривые сняты методом Брэгга–Брентано при комнатной температуре в диапазоне углов 5–84° при 2 θ (2-тета). Средний размер гранул оценивали по ширине дифрактограмм по формуле Дебая–Шерера $d = k\lambda/\beta\cos\theta$, где d – средний размер кристаллитов,

λ – длина волны излучения $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,54051 \text{ \AA}$, β – длина волны ширины пика на половине высоты, θ – угол дифракции, $k = 0,9$.

Размеры формирующихся частиц в изопропиловом растворе образца Cr(III)Cat и их распределение по размерам исследовались методом ДРС с использованием прибора LB-550, Horiba.

Результаты и обсуждение

ТГ/ДТГ/ДТА-спектры образца Cr(III)ПНК представлены на рис. 1.

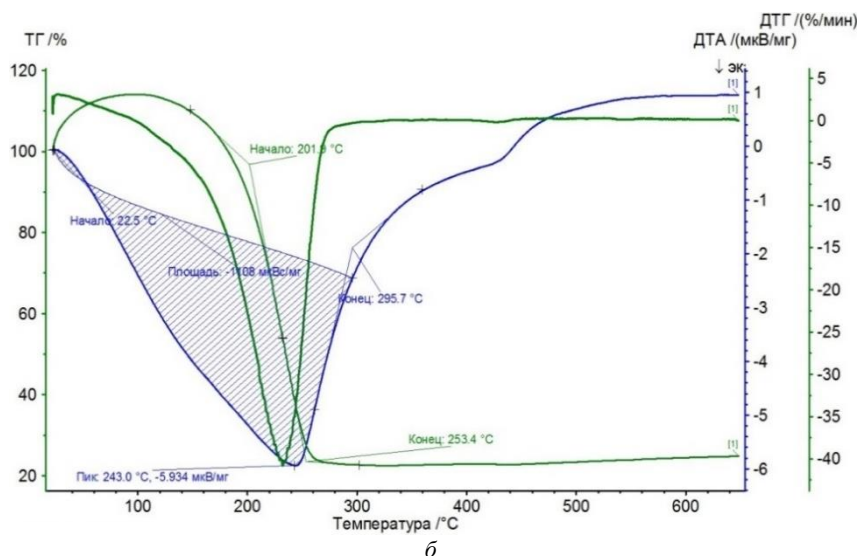
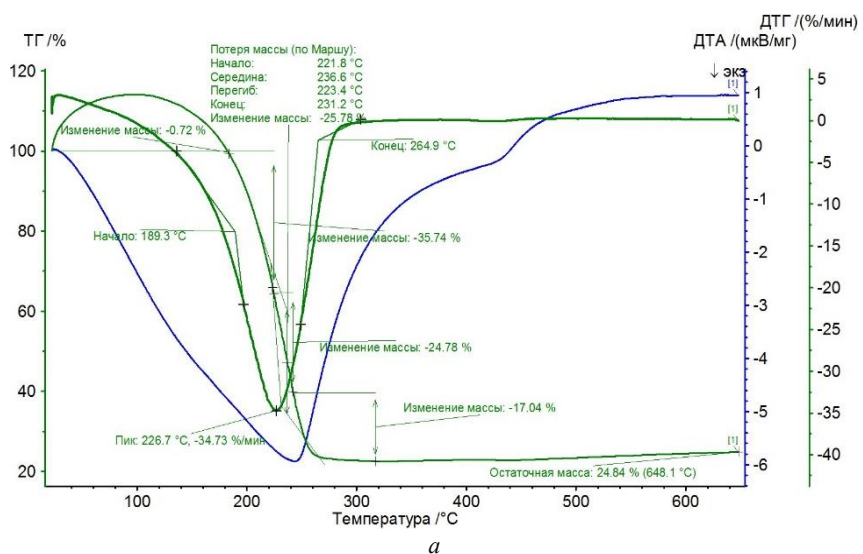
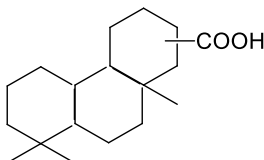
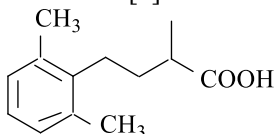


Рис. 1. ТГ/ДТГ/ДТА-спектры образца Cr(III)ПНК

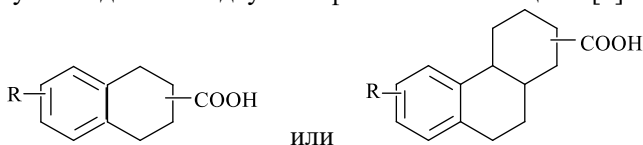
ТГ/ДТГ-спектр образца на рис. 1, *a* характеризуется тем, что при повышении температуры имеющиеся в составе образца частицы, превращенные в легкие газы, формируются в межпространственных пластах соединения. В итоге при достижении температуры 200,3°C происходит потеря массы образца лишь в количестве 0,72% с увеличением объема за счет образования паров воды и других газообразных частиц. После вышеуказанной температуры происходит разложение образца до 264,9°C, которое начинается уже с температуры 189,3°C. В данном интервале температур наблюдается потеря его массы, что свидетельствует о присутствии в образце нескольких соединений. А известно, что в составе нефтяных кислот имеется несколько видов кислот [5], помимо которых присутствуют также кислоты бициклического строения, содержащие 11–18 атомов углерода в молекуле, и трициклического – с 21–24 атомами, имеющие структуру циклических терпенов в следующем виде [7]:



В составе этих кислот выявляются также смешанные ароматические кислоты, пирролы, тиофены, фенолы, индолы и т.д. Отметим, что низкомолекулярные ароматические кислоты с молекулярной массой, не превышающей 250, представляются с одним ароматическим ядром, в виде 2-метил-4-(диметилфенил)-бутановой кислоты [5]:



Моноциклические же ароматические кислоты могут иметь в своем составе молекулы с одним или двумя нафтеновыми кольцами [5]:



Отмечается, что в исследуемых нефтях имеются также дикарбоновые кислоты [5].

Процесс постепенного плавления исследуемого образца начинается с температуры 22,5°C (см. рис. 1, *a*). Площадь теплоты экзотермического деструкционного процесса равна 1 108 мкВ/мг. Процесс продолжался до 297,5°C, и максимальный пик выделения теплоты, равный 59,34 мкВ/мг, был отмечен при температуре 243°C (Рис. 1 (б)).

Далее исследуемый образец Cr(III)ПНК был подвергнут пиролизу на аппарате CVD при условиях, указанных в экспериментальной части. В итоге изучаемый образец хромовой соли природных нефтяных кислот преобра-

зовался в кристаллическую форму ромбоэдрической структуры Cr(III)Cat, состоящую из оксида хрома ($n\text{Cr}_2\text{O}_3$; рис. 2), которая подтверждена анализом X-ray (рис. 3).

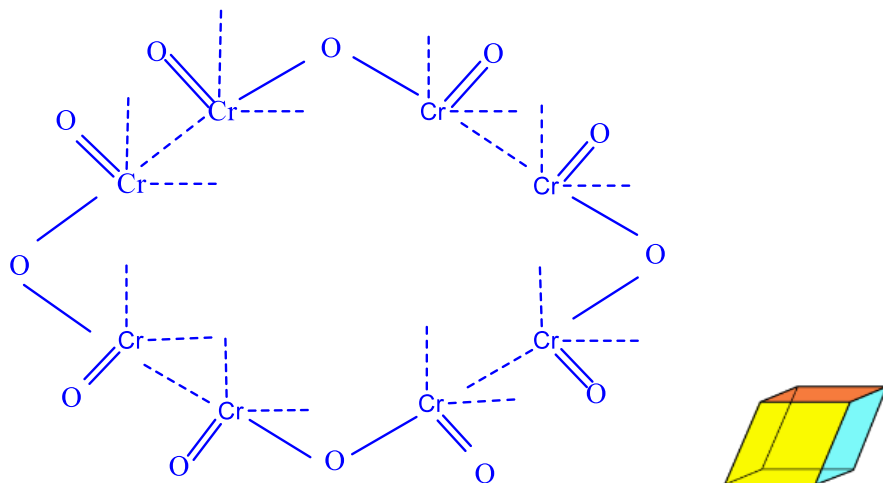


Рис. 2. Структура сформировавшегося Cr(III)Cat

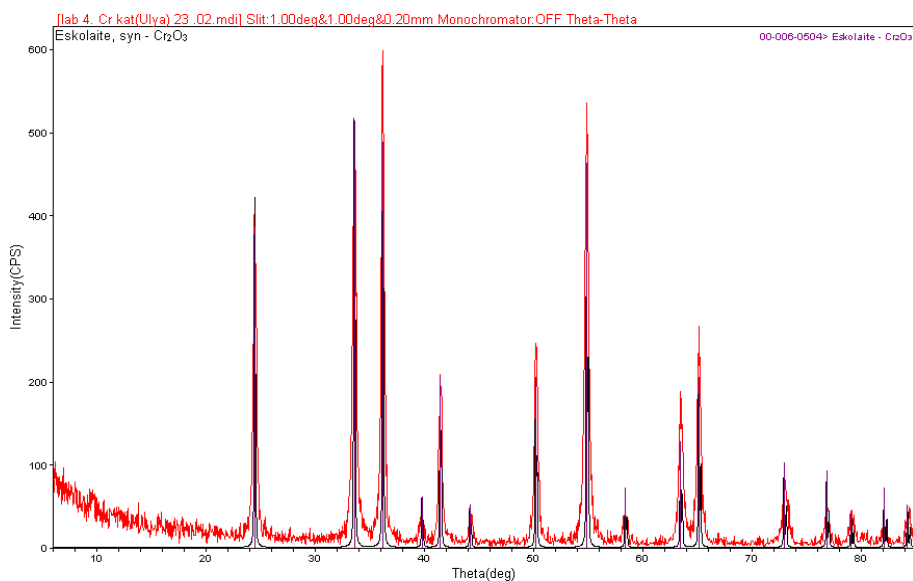


Рис. 3. X-Ray образца Cr(III)Cat

На рентгенограмме Cr(III)Cat соединения (см. рис. 3) наблюдается наибольшая интенсивность в углах между направлениями входящего и выходящего луча в значениях: $24,482(2\theta) - 3,6330(d(E))$; $33,588(2\theta) - 2,6660(d(E))$; $36,191(2\theta) - 2,4800(d(E))$; $54,865(2\theta) - 1,6720(d(E))$.

В итоге рентгенографического анализа образца Cr(III)Cat были определены размеры ячеек, составляющие $a = b = 4,958 \text{ \AA}$, $c = 13,593 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.

Размеры частиц синтезированного Cr(III)Cat были определены методом динамического рассеяния света, при котором фиксируются такие явления, как изменение частот, интенсивности и направления движения света, прошедшего через среду движущихся частиц. Этот метод используется в лазерной корреляционной спектроскопии для определения размеров частиц в суспензии. Размеры измеряемых частиц должны быть того же порядка, что и длина волны рассеиваемого света. При прохождении пучка света через суспензию происходит его упругое рассеяние. В случае ДРС используют лазерное излучение, которое является когерентным и монохроматическим. Суть метода заключается в измерении флуктуаций интенсивности рассеяния света на частицах, находящихся в хаотичном броуновском движении в жидкой фазе. Скорость флуктуаций интенсивности зависит от размера частиц и растет с уменьшением их размера [8, 9]. Использованный анализатор позволяет исследовать процессы формирования частиц, агрегатов, комплексов в интервале температур 278–343 К. Интервал размеров частиц, определяемых данным прибором, составляет 0,001–6 мкм [10, 11]. На рис. 4 приведена ДРС-гистограмма образца Cr(III)Cat при температуре 298 К в изопропиловом спирте [12].

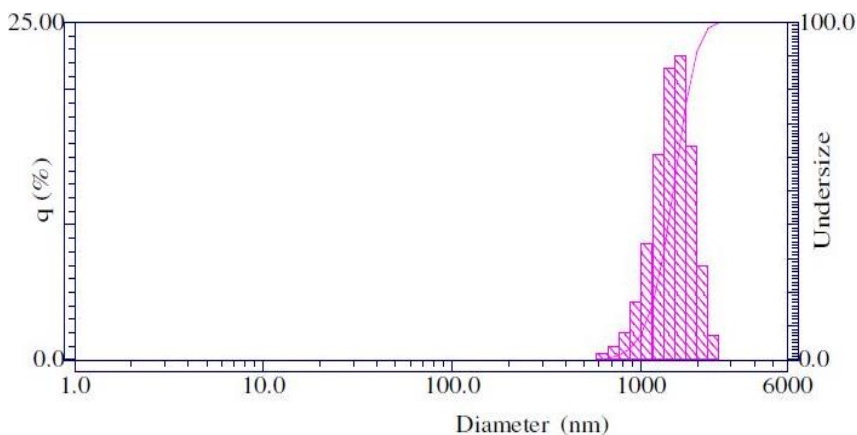


Рис. 4. ДРС-гистограмма Cr(III)Cat при температуре 298 К в изопропиловом спирте

Значения гидродинамического диаметра и коэффициента диффузии формирующихся в растворе структур приведены в таблице, в которой Mean – среднеарифметическое значение всех наблюдаемых частиц, Median – среднеарифметический размер первых накопленных 10% частиц, Mode – наибольший размер для наблюдаемых частиц, т.е. значение размера частиц на пике графика их распределения по плотности, Span (амплитуда) – амплитуда распределения, D – коэффициент диффузии, непосредственно

определяемый из измерений ДРС, d_H – гидродинамический диаметр частицы, вычисленный из уравнения Стокса–Эйнштейна:

$$D = kT / 3\pi\eta d_H,$$

где D – коэффициент диффузии, k – постоянная Больцмана, T – температура в К, η – динамическая вязкость в мПа·с.

Значения параметров спектра ДРС Cr(III)Cat, зарегистрированных при комнатной температуре в изопропиловом спирте

d_H , нм			Span, arb. unit	D $E^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$
Mean	Median	Mode		
1496,1	1,4283	1588,2	1,2802	1,2263

Выводы

Таким образом, проведенные исследования показывают:

– изучаемый образец хромовой соли природных нефтяных кислот в аппарате CVD в условиях подачи Ar и H_2 в соотношении 2:1 в течение 4–8 ч при температуре 400–800°C преобразуется в кристаллическую форму ромбоэдрической структуры, состоящей оксида хрома (III) (nCr_2O_3), что подтверждается результатами X-Ray спектрального анализа;

– из анализа динамического рассеяния света следует, что при температуре 298 К в изопропиловом спирте образуются кластеры, гидродинамические радиусы которых составляют 1 482,3 нм, а коэффициент диффузии равен $D = 1,2263 \text{ E}^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$. Распределение частиц формируется в пределах 800–2 000 нм.

Список источников

1. Соединение хрома. Катализатор химических процессов в промышленности // EcoUniver : экономический портал. 2013. URL: <https://ecouniver.com/7092-soedinenie-xroma-katalizator-ximicheskix.html>
2. Петровнина М.С., Феоктистов Д.А., Вахин А.В. Возможность получения высокоэффективного противокоррозионного пигмента посредством утилизации отработанного хромсодержащего катализатора нефтехимической промышленности // Заочные электронные конференции. URL: <https://econf.rae.ru/article/7151>
3. Титова Ю.А., Федорова О.В., Русиков Г.Л., Чарушин В.Н. Оксиды металлов и кремния – эффективные катализаторы процессов препаративной органической химии // Успехи химии. 2015. Т. 84, № 12. С. 1294–1325. doi: 10.1070/RCR44504
4. Aliyeva A.Z., Ibrahimov H.C., Ismayilov E.G. et al. Effect of Ultrasonic Treatment of Nanostructured Mn-Containing Catalyst for the Oxidation of Petroleum Hydrocarbons // Theoretical and Experimental Chemistry. 2019. Vol. 55 (4). P. 287–292.
5. Иванова Л.В., Кошелев В.Н., Сокова Н.А. и др. Нефтяные кислоты и их производные. Получение и применение (обзор) // Труды нефти и газа им. И.М. Губкина. 2013. Т. 270, № 1. С. 68–80.
6. Mansurov M.M., Kamilov Kh.Ch., Krylov I.F. et al. Patent SU 1 728 221 A1 Method for obtaining chromium (III) naphthenate. Publ. 1992.
7. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефтей. М. : Мир, 1981. 501 с.
8. Berne B.J., Pecora R. Dynamic Light Scattering : with applications to Chemistry, Biochemistry and Physics. Mineola, NY : Courier Dover Publications, 2000.

9. Wen J.H. Dynamic light scattering: Principles, measurements, and applications // National Chung Cheng University. 2010. URL: <http://www.cche.ccu.edu.tw/~rheology/DLS/outline3.htm>
10. Dynamic Light Scattering Particle Size Analyzer LB-550 : Instruction Manual // HORIBA instrument Inc. 2005. URL: www.horibalab.com
11. The LB-550 Dynamic Light Scattering Technique. Technical Note // HORIBA instrument Inc. 2009. URL: www.horibalab.com
12. Алиева А.З., Керимова У.А., Алиева А.А., Тагиев Ф.Ф., Мамедов Э.Э., Ализаде С.А., Мехтиева Н.А. Определение размеров частиц синтезированного на CVD хромового соединения методом динамического рассеяния света // Актуальные проблемы современных естественных и экономических наук : междунар. науч. конф., посвящ. 100-летию со дня рождения общенационального лидера Г. Алиева. Гянджа, 2023. С. 243–246.

References

1. A chromium compound. Catalyst of chemical processes in industry // *EcoUniver: economic portal*. 2013. URL: <https://econuniver.com/7092-soedinenie-xroma-katalizator-ximicheskix.html>
2. Petrovnina M.S., Feoktistov D.A., Vahin A.V. Vozmozhnost' polucheniya vysokojeffektivnogo protivokorroziionnogo pigmenta posredstvom utilizacii otrabotannogo hromsoderzhashhego katalizatora neftehimicheskoy promyshlennosti // *Correspondence electronic conferences*. URL: <https://econf.rae.ru/article/7151>
3. Titova Ju.A., Fedorova O.V., Rusikov G.L., Charushin V.N. Oksidy metallov i kremnija – jeffektivnye katalizatory processov preparativnoj organicheskoy himii // *Uspehi himii*. 2015. 84, 12. pp. 1294-1325, DOI: <https://doi.org/10.1070/RCR44504>.
4. Aliyeva A.Z.; Ibrahimov H.C.; Ismayilov E.G. et al. Effect of Ultrasonic Treatment of Nanostructured Mn-Containing Catalyst for the Oxidation of Petroleum Hydrocarbons. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2019. 55, 4. pp. 287-292.
5. Ivanova L.V.; Koshelev V.N.; Sokova N.A. i dr. Neftjanye kisloty i ih proizvodnye. Poluchenie i primeneniye (obzor) // *Trudy nefti i gaza im. I.M. Gubkina*. 2013. 270, № 1. pp. 68-80.
6. Mansurov M.M., Kamilov Kh.Ch., Krylov I.F. et al. Patent SU 1 728 221 A1 *Method for obtaining chromium (III) naphthenate*. Publ. 1992.
7. Tisso B.; Vel'te D. *Образование и распространение нефти*. М.: Mir, 1981. 501 p.
8. Berne, B.J., Pecora, R. *Dynamic Light Scattering with applications to Chemistry, Biochemistry and Physics*. Courier Dover Publications, 2000. ISBN 0-486-41155-9
9. Wen J.H. Dynamic light scattering: Principles, measurements, and applications. 2010. URL: <http://www.cche.ccu.edu.tw/~rheology/DLS/outline3.htm>
10. *Dynamic Light Scattering Particle Size Analyzer LB-550 : Instruction Manual*. HORIBA instrument Inc. 2005. URL: www.horibalab.com
11. *The LB-550 Dynamic Light Scattering Technique. Technical Note*. HORIBA instrument Inc. 2009. URL: www.horibalab.com
12. Aliyeva A.Z., Kerimova U.A., Aliyeva A.A., Tagiev F.F., Mamedov Je.Je., Alizade S.A., Mehitiyeva N.A. Opredelenie razmerov chastic sintezirovanogo na CVD hromovogo soedineniya metodom dinamicheskogo rassejaniya sveta. *Mezhdunarodnaya nauchnaya konferenciya, posvjashhennaya 100-letiju so dnja rozhdenija obshhenacional'nogo lidera G. Aliyeva na temu "Aktual'nye problemy sovremennyh estestvennyh i jekonomicheskikh nauk"*. Gjandzha. 2023. pp. 243-246.

Сведения об авторах:

Алиева Айгюн Забит – доцент, доктор химических наук, главный научный сотрудник Института нефтехимических процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева Национальной академии наук Азербайджана (Баку, Азербайджан). E-mail: aygundcs@yahoo.com

Керимова Ульвия Алиман – доцент, доктор философии по химии, ведущий научный сотрудник Института нефтехимических процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева Национальной академии наук Азербайджана (Баку, Азербайджан). E-mail: kerimova-ulya@rambler.ru

Юнусов Сахиб Гаджи – доцент, доктор химических наук, заведующий лабораторией «Каталитический крекинг и пиролиз» Института нефтехимических процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева, Национальной академии наук Азербайджана (Баку, Азербайджан). E-mail: sahib.yunusov1959@gmail.com

Алиева Нушаба Муса – доктор философии по химии, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией «Исследование проблем катализа спектроскопическими методами» Института нефтехимических процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева, Национальной академии наук Азербайджана (Баку, Азербайджан). E-mail: nushabaaliyeva2007@gmail.com

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Aliyeva Aygyun Z. – Associate Professor, Doctor of Chemical Sciences, Chief Scientific Officer, Academician Yu.H. Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes of the National Academy of Sciences of Azerbaijan (Baku, Azerbaijan). E-mail: aygundcs@yahoo.com

Kerimova Ulvia A. – Associate Professor, Doctor of Philosophy in Chemistry, Leading Researcher, Academician Yu.H. Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes of the National Academy of Sciences of Azerbaijan (Baku, Azerbaijan). E-mail: kerimova-ulya@rambler.ru

Yunusov Sahib G. – Associate Professor, Doctor of Chemical Sciences, Head of the Laboratory “Catalytic Cracking and Pyrolysis”, Academician Yu.H. Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes of the National Academy of Sciences of Azerbaijan (Baku, Azerbaijan). E-mail: sahib.yunusov1959@gmail.com

Aliyeva Nushaba M. – Doctor of Philosophy in Chemistry, leading Researcher, Head of the laboratory “Research of catalysis problems by spectroscopic methods”, Academician Yu.H. Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes of the National Academy of Sciences of Azerbaijan (Baku, Azerbaijan). E-mail: nushabaaliyeva2007@gmail.com

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 18.07.2023; принята к публикации 16.04.2024
The article was submitted 18.07.2023; accepted for publication 16.04.2024

Научная статья
УДК 666.3.046.44:535.345.1
doi: 10.17223/24135542/33/10

Электроимпульсное плазменное спекание прозрачной керамики из алюмомагнетитовой шпинели с повышенным фактором формы

**Эдгар Сергеевич Двилис¹, Олег Леонидович Хасанов²,
Дарья Евгеньевна Деулина³, Сергей Александрович Степанов⁴,
Иван Николаевич Шевченко⁵, Фули Хуан⁶,
Дамир Талгатович Валиев⁷, Олег Сергеевич Толкачев⁸,
Алфа Эдисон Илела⁹, Владимир Денисович Пайгин¹⁰**

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 Томский политехнический университет, Томск, Россия

¹ dvilis@tpu.ru

² khasanov@tpu.ru

³ ded5@tpu.ru

⁴ stepanovsa@tpu.ru

⁵ ins16@tpu.ru

⁶ fuli1@tpu.ru

⁷ rubinf@tpu.ru

⁸ tolkachev@tpu.ru

⁹ alfaedison@mail.ru

¹⁰ vpaygin@mail.ru

Аннотация. Алюмомагнетитовая шпинель является перспективным прозрачным керамическим материалом. Она может быть использована в качестве прозрачной брони, окон космических аппаратов, сканеров, оптических элементов в системах ночного видения, а также как основа (матрица) для сцинтилляционных и лазерных материалов. Широкий спектр применения керамики на основе $MgAl_2O_4$ обусловлен комплексом ее уникальных свойств. Исследования, направленные на создание прозрачных керамических материалов с повышенным фактором формы, актуальны и имеют высокую практическую значимость.

В представленной работе выполнена комплексная характеристика коммерческого нанопорошка алюмомагнетитовой шпинели. Определены его основные структурные особенности. Реологические свойства нанопорошка в процессе его компрессионной и термической консолидации исследованы на основе положений механистической модели прессования аппроксимацией экспериментальных данных уплотнения при электроимпульсном плазменном спекании безразмерным уравнением логарифмической формы, графическое представление которого позволяет оценить возможность достижения беспорядочного состояния консолидируемого материала и проводить оптимизацию режимов электроимпульсного плазменного спекания. Показано, что построение поверхности уплотнения и отыскание оптимального пути повышения давления и температуры при электроимпульсном плазменном спекании на этой поверхности могут быть использованы для оптимизации режимов консолидации прозрачной керамики. Проведено верифицированное дискретно-элементное моделирование процессов упаковки и консолидации

частиц нанопорошка алюмомагниевого шпинели. Модельные и натурные эксперименты показали, что выявленное сочетание температуры (1 300°C) и давления статической подпрессовки (100 МПа) является достаточным для получения беспористой структуры керамики и не приводит к избыточной рекристаллизации. Показано, что прозрачная керамика на основе алюмомагниевого шпинели с повышенным фактором формы может быть изготовлена методом электроимпульсного плазменного спекания при температуре 1 300°C и давлении статической подпрессовки 100 МПа. Оптические и механические свойства изготовленной прозрачной керамики сопоставимы с аналогами или превосходят их. Светопропускание образцов достигает 41% в видимой области спектра и 64% в инфракрасной области, значение микротвердости по Виккерсу составляет $15,6 \pm 0,5$ ГПа, трещиностойкости – $4,4 \pm 0,4$ МПа·м^{1/2}, предела прочности при сжатии – $1,37 \pm 0,23$ ГПа, коэффициента Пуассона – $0,26 \pm 0,01$, модуля Юнга – 278 ± 6 ГПа, модуля сдвига – 110 ± 2 ГПа.

Ключевые слова: MgAl₂O₄, прозрачная керамика, дискретно-элементное моделирование, электроимпульсное плазменное спекание, физико-механические характеристики

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 23-73-01241 (характеризация исходного нанопорошка MgAl₂O₄, изготовление образцов керамики MgAl₂O₄ с повышенным фактором формы, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, измерение оптических и механических характеристик образцов MAS керамики) и частичной поддержке госзадания «Наука», проект № 075-03-2023-105 (дискретно-элементное моделирование процессов упаковки и высокотемпературной консолидации).

Для цитирования: Двилис Э.С., Хасанов О.Л., Деулина Д.Е., Степанов С.А., Шевченко И.Н., Хуан Ф., Валиев Д.Т., Толкачев О.С., Илела А.Э., Пайгин В.Д. Электроимпульсное плазменное спекание прозрачной керамики из алюмомагниевого шпинели с повышенным фактором формы // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 33. С. 103–118. doi: 10.17223/24135542/33/10

Original article

doi: 10.17223/24135542/33/10

Spark Plasma Sintering of Transparent Thick Magnesium Aluminate Spinel Ceramics

Edgar S. Dvilis¹, Oleg L. Khasanov², Daria E. Deulina³,
Sergei A. Stepanov⁴, Ivan N. Shevchenko⁵, Fuli Huang⁶,
Damir T. Valiev⁷, Oleg S. Tolkachev⁸, Alfa E. Ilela⁹,
Vladimir D. Paygin¹⁰

^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10} Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

¹ dvilis@tpu.ru

² khasanov@tpu.ru

³ ded5@tpu.ru

⁴ stepanovsa@tpu.ru

⁵ ins16@tpu.ru

⁶fuli1@tpu.ru

⁷rubinf@tpu.ru

⁸tolkachev@tpu.ru

⁹alfaedison@mail.ru

¹⁰vpaygin@mail.ru

Abstract. Magnesium aluminate spinel is a promising material for optical application. It can be used as transparent armor, spacecraft windows, scanners, optical elements in night vision systems, as well as a base (matrix) for scintillation and laser materials. The wide range of practical applications of MgAl_2O_4 ceramics is due to the complex of its unique properties. The research is aimed to creating transparent ceramic materials with an increased shape factor, relevant and of high practical importance.

In the presented work, a comprehensive characterization of the commercial nanopowder of magnesium aluminate spinel is completed. Its main structural features are defined. Rheological properties of nanopowder in the process of its compression and thermal consolidation are investigated on the basis of the provisions of the mechanistic pressing model by approximating experimental data of compaction during spark plasma sintering with a dimensionless logarithmic equation, the graphical representation of which allows us to evaluate the possibility of achieving a non-porous state of the consolidated material and optimize the modes of spark plasma sintering. Shown, that the structure of the sealing surface and the search for the optimal way to increase pressure and temperature during spark pulse plasma sintering on this surface can be used to optimize the consolidation modes of transparent ceramics. Verified discrete element modeling of the processes of packing and consolidation of particles of magnesium aluminate spinel nanopowder has been performed. Model and field experiments have shown that the revealed combination of temperature (1300 °C) and static pressure (100 MPa) is sufficient to obtain a porous ceramic structure and does not lead to excessive recrystallization. It is shown that transparent ceramics based on magnesium aluminate spinel with an increased shape factor can be produced by spark plasma sintering at temperature of 1300 °C and static pressure of 100 MPa. The optical and mechanical properties of the manufactured transparent ceramics are comparable to their analogues. The light transmission of samples reaches 41% of the visible spectrum and 64% in the infrared spectrum, the Vickers microhardness value is 15.6 ± 0.5 GPa, crack resistance is 4.4 ± 0.4 MPa·m^{1/2}, compressive strength is 1.37 ± 0.23 GPa, Poisson's ratio is 0.26 ± 0.01 , Young's modulus - 278 ± 6 GPa, shear modulus - 110 ± 2 GPa.

Keywords: MgAl_2O_4 , transparent ceramics, discrete-element modeling, spark plasma sintering, physical and mechanical properties

Acknowledgments: The work was supported by the Russian Science Foundation, project No. 23- 73-01241 (characterization of the initial MgAl_2O_4 nanopowder, manufacture of MgAl_2O_4 ceramic samples with an increased shape factor, X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, measurement of optical and mechanical characteristics of MAS ceramic samples) and partial support of the State Assignment "Science", project No. 075-03 - 2023-105 (discrete element modeling of the process and high-temperature consolidation).

For citation: Dvilis E.S., Khasanov O.L., Deulina D.E., Stepanov S.A., Shevchenko I.N., Huang F., Valiev D.T., Tolkachev O.S., Ilela A.E., Paygin V.D. Spark Plasma Sintering of Transparent Thick Magnesium Aluminate Spinel Ceramics. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 33, 103–118. doi: 10.17223/24135542/33/10

Введение

Интенсивное развитие аэрокосмической и оборонной промышленности, высокотехнологичных отраслей электроники и энергетики требует разработки новых оптических материалов с низкой стоимостью, высокой химической, механической и радиационной стойкостью. Растущий дефицит таких материалов может восполнить прозрачная керамика, требуемое сочетание высоких оптических и физико-механических характеристик в которой обеспечивается ее наноструктурированным состоянием – субмикронным размером зерен.

Основным преимуществом прозрачных керамических материалов перед традиционными оптическими материалами является возможность варьирования тепловых, оптических, механических и прочностных свойств. Стоимость таких керамик достаточно низкая, а их производство относительно просто масштабировать. Разработка и оптимизация технологий синтеза и консолидации данных материалов является особенно актуальной [1–3].

Одним из перспективных прозрачных керамических материалов является алюмомагниева шпинель (MgAl_2O_4 , MAS). Она может быть использована в качестве прозрачной брони, окон космических аппаратов, сканеров, оптических элементов в системах ночного видения, а также как основа (матрица) для сцинтилляционных и лазерных материалов. Широкий спектр применения керамики на основе MgAl_2O_4 обусловлен ее низким удельным весом, высокой твердостью и механической прочностью, коррозионной и термической стойкостью, химической инертностью и прозрачностью для электромагнитного излучения в широком диапазоне длин волн (от ближней ультрафиолетовой до середины инфракрасной области) [4–6].

Перечисленные характеристики определяют перспективность применения и дальнейшего совершенствования керамики на основе MAS в качестве элементов пассивной оптики.

Технологические аспекты изготовления прозрачной керамики, в том числе на основе MgAl_2O_4 , наиболее полно представлены в обзорных работах [1–4, 7–9]. Перспективным для изготовления прозрачной керамики является электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС; Spark Plasma Sintering; SPS). Метод обеспечивает формирование совершенных межзеренных границ нанометровых масштабов в процессе консолидации высокочистых нанопорошков при равномерном распределении плотности в объеме спекаемого материала. Перечисленные особенности являются необходимым условием получения качественных, конкурентоспособных изделий с комплексом высоких оптических и прочностных свойств [4, 9].

Большинство известных публикаций посвящено получению методом ЭИПС образцов MgAl_2O_4 с низким фактором формы, толщина которых варьирует от 1 до 3 мм при диаметре от 10 до 20 мм. Технологические аспекты изготовления прозрачной MAS-керамики с повышенным фактором формы изучены недостаточно [1–4, 7].

Цель настоящей работы – моделирование, экспериментальная верификация процессов консолидации и изготовление прозрачной керамики из коммерческого нанопорошка алюмомагниевого шпинели с повышенным фактором формы методом ЭИПС.

Материалы, техника и методика эксперимента

В качестве исходного материала для изготовления керамики использовали коммерческий нанопорошок MgAl_2O_4 (SC30R, Baikowski, Франция) высокой чистоты ($> 99,99\%$).

Исследования выполнены на лабораторном технологическом и аналитическом оборудовании ЦКП НОИЦ «Нanomатериалы и нанотехнологии» Томского политехнического университета.

Исследование реологических характеристик порошкового тела в процессе его компрессионной и термической консолидации проводили на основе положений механистической модели прессования аппроксимацией экспериментальных данных уплотнения при электроимпульсном плазменном спекании безразмерным уравнением логарифмической формы [10]:

$$\rho = b \cdot \ln \left(\frac{P_{\text{пр}}}{P_{\text{кр}}} + \left[\frac{T_{\text{пр}}}{T_{\text{кр}}} \right]^n \right) + 1,$$

где ρ – относительная плотность порошкового тела, b – коэффициент, характеризующий интенсивность уплотнения порошкового тела под действием давления прессования $P_{\text{пр}}$, $P_{\text{кр}}$ – критическое давление прессования, при котором достигается беспористое состояние порошкового тела, $T_{\text{пр}}$ – температура процесса, $T_{\text{кр}}$ – критическая температура течения материала, n – постоянный коэффициент, характеризующий скорость изменения плотности с ростом температуры.

Дискретно-элементное моделирование упаковки и высокотемпературной консолидации нанопорошка MgAl_2O_4 проводили при помощи специализированного пакета программ S3D (Smart Imaging Technologies, США), исходными данными для построения моделей в котором являются параметры функции распределения частиц порошка по размерам. Гранулометрический анализ исходного порошка для расчета параметров функции распределения проводили методом лазерной дифракции на анализаторе размеров частиц SALD-7101 (Shimadzu, Япония). Площадь удельной поверхности для косвенной оценки средних размеров первичных частиц определяли методом БЭТ на установке Сорби-М (МЕТА, Россия).

Прозрачную керамику с повышенным фактором формы изготавливали методом ЭИПС на установке SPS-515S (SPS Syntex Inc., Япония). Процесс проводили в вакууме при температуре 1300°C под давлением статической подпрессовки 100 МПа в течение 30 мин. Температуру в ходе спекания контролировали высокотемпературным пирометром через глухое технологическое отверстие, выполненное на боковой поверхности графитовой прессформы. Изменение линейных размеров в процессе ЭИПС регистрировали встроенными средствами технологической установки.

В результате были получены образцы прозрачной керамики толщиной 10 мм и диаметром 10 мм, что соответствует фактору формы 1. Относительная плотность образцов составила $99,4 \pm 0,5\%$.

Исследование микроструктуры нанопорошка и керамики проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-7500F (JEOL, Япония).

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошка и образцов керамики выполняли на рентгеновском дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония). Расшифровку полученных дифрактограмм проводили с использованием международной кристаллографической базы данных PDF-4 и свободно распространяемого программного обеспечения PowderCell 2.4.

Исследование оптических свойств керамических образцов проводили в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной (ИК) областях спектра с использованием двулучевого сканирующего спектрофотометра СФ-256 УВИ (Ломо Фотоникс, Россия) в диапазоне длин волн от 190 до 1 100 нм.

Микротвердость керамики измеряли на универсальном твердомере DuraVision G5 20 (EMCO-TEST GmbH, Германия) по методу Виккерса при нагрузках 2,9, 4,9 и 50 Н в соответствии с ГОСТ Р ИСО 6507-1–2007. Выбор нагрузки осуществлялся на основе результатов, представленных в работе [11]. Критический коэффициент интенсивности напряжений первого рода (K_{IC}), характеризующий трещиностойкость материала, определяли методом индентирования по формуле Ниихары [12].

Испытания образцов на одноосное сжатие проводили на испытательном прессе ИП-500М Авто (ЗИПО, Россия) в соответствии со стандартом ГОСТ Р 57605–2017 (ИСО 14544:2013).

Модуль продольной упругости и модуль сдвига рассчитывали по результатам измерения скоростей распространения поперечных и продольных механических волн при помощи прецизионного ультразвукового толщиномера 38 DL PLUS (Olympus, Япония).

Результаты и обсуждение

По результатам анализа СЭМ-изображений (рис. 1, *а*) установлено, что первичные частицы исходного нанопорошка $MgAl_2O_4$ имеют близкую к сферической форму с размерами в диапазоне от 26 до 269 нм. Порошок состоит из первичных частиц и их агломератов.

По данным лазерной дифракции структурные элементы порошка алюмомагниевого шпинели имеют размеры от 146 нм до 2,9 мкм (рис. 1, *б*). Площадь удельной поверхности, определенная по данным БЭТ, составила $24,9 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует диаметру частиц 67 нм (в сферическом приближении). Расхождения между данными о среднем размере частиц, полученными с использованием различных методов, обусловлены отклонением формы частиц от сферической, а также агломерацией первичных частиц порошка.

Рентгенофазовый анализ подтвердил, что исследуемый порошок состоит из стехиометрической алюмомагниевого шпинели кубической модификации.

Размер областей когерентного рассеяния (средний размер кристаллитов) составил 37 нм, что хорошо согласуется с результатами лазерной дифракции и наряду с комплексом данных других анализов позволяет определить среднюю степень агломерации порошка в пределах до 7.

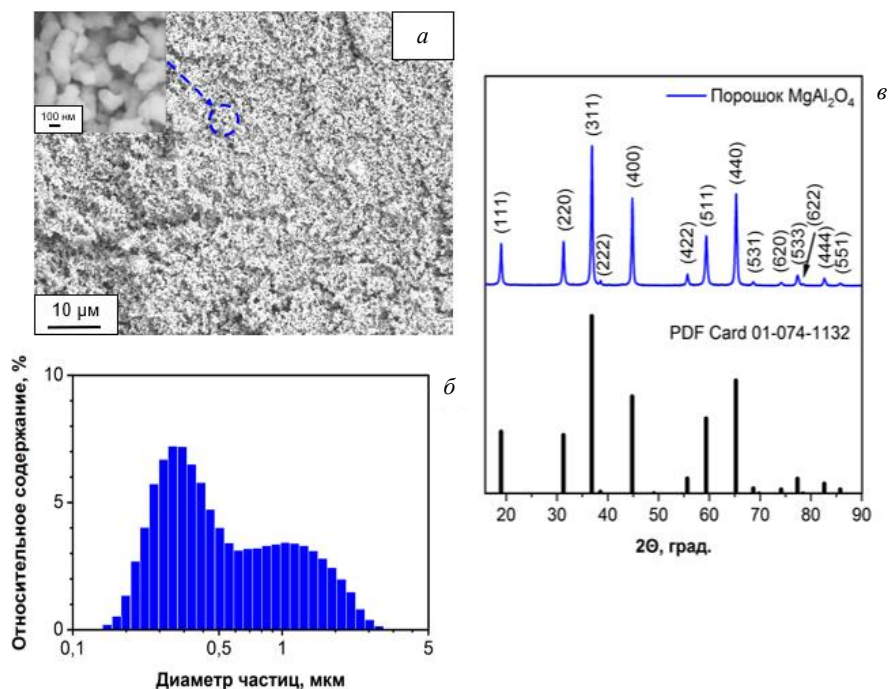


Рис. 1. СЭМ-изображение (а), гистограмма распределения структурных элементов по размерам, полученная по данным лазерной дифракции (б), экспериментальная и эталонная дифрактограммы нанопорошка MgAl_2O_4 (в)

Результаты исследования реологических характеристик нанопорошка MgAl_2O_4 в условиях ЭИПС представлены в табл. 1. Электроимпульсное плазменное спекание удовлетворительно описывается уравнением (1) с представленными постоянными коэффициентами.

Таблица 1

Реологические характеристики коммерческого нанопорошка MgAl_2O_4

Материал	Коэффициент интенсивности уплотнения	Критическое давление прессования, ГПа	Постоянный коэффициент n	Критическая температура, °C
MgAl_2O_4	0,0572	1227	35,79	1299

Графическое представление поверхности уплотнения (рис. 2), описываемой уравнением (1), позволяет оценить возможности достижения беспористого состояния консолидируемого материала и проводить оптимизацию режимов ЭИПС «кратчайшим» путем сочетания возрастающих давления

и температуры. Это сочетание демонстрирует линия проекции пространственной кривой скорейшего градиентного спуска, лежащей на поверхности уплотнения в заданном диапазоне режимов [13].

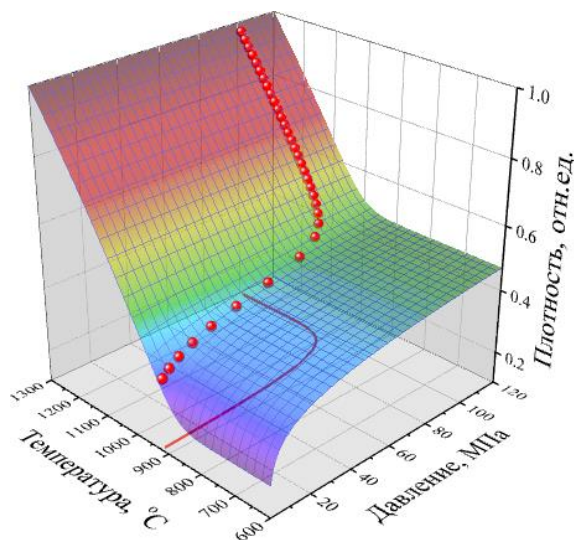


Рис. 2. Поверхность уплотнения с линией скорейшего градиентного спуска и ее проекцией на диаграмму режимов электроимпульсного плазменного спекания нанопорошка MgAl_2O_4

Из полученных результатов можно заключить, что электроимпульсное плазменное спекание прозрачной керамики из нанопорошка MgAl_2O_4 целесообразно проводить при температуре около 1300°C в диапазоне давлений статической подпрессовки около 100 МПа, а продолжительность процесса ЭИПС должна быть ограничена таким значением, при котором будет достигнуто беспористое состояние.

Для определения степени влияния взаимной укладки частиц на процессы формирования их структуры и уплотнения при спекании использовали модели упаковки частиц различной плотности, построенные методом дискретных элементов по алгоритму Т. Ичикавы [14] в специализированном программном обеспечении S3D-PorousStructure 2.3.

При подготовке моделей учитывались плотность реальных прессовок и некоторые особенности морфологии порошка, обнаруженные при проведении сканирующей электронной микроскопии. В частности, для получения модели обнаруженных в реальных порошках агломератов было симитировано взаимное проникновение сферических частиц с коэффициентом 0,9. Различная плотность модельных компактов достигалась подбором режимов алгоритма упаковки со средними координационными числами в диапазоне от 2 до 6. В качестве примера на рис. 3 представлены результаты имитационного моделирования упаковки частиц нанодисперсного порошка MgAl_2O_4 и полученные на их основе модели пористой структуры.

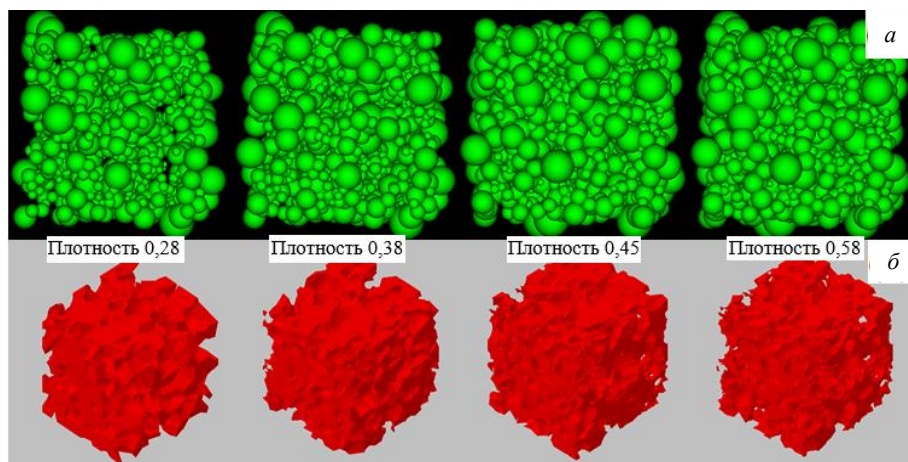


Рис. 3. Результаты имитационного моделирования упаковок частиц нанопорошка MgAl_2O_4 (а) и пористой структуры (б)

Моделирование процесса высокотемпературной консолидации проводилось в специализированном модуле S3D-Evolution на основе подготовленных моделей упаковки с характеристиками, максимально приближенными к характеристикам реальных порошковых компактов. Для обеспечения достаточной статистической представительности набора полученных в результате моделирования зерен с учетом известных коэффициентов рекристаллизации материалов были построены исходные модели упаковки частиц в количестве 64 000 штук. Имитационное спекание проводили до момента достижения беспористого состояния (рис. 4).

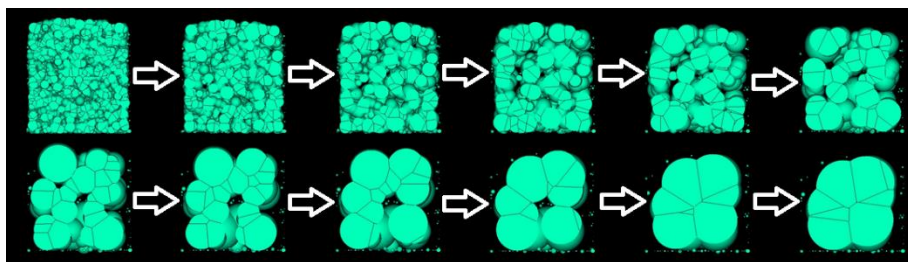


Рис. 4. Эволюция зёрновой структуры (слева направо – сверху вниз) при моделировании процесса высокотемпературной консолидации нанопорошка MgAl_2O_4 до беспористого состояния

Проведенное дискретно-элементное и физическое моделирование процессов упаковки и термической консолидации нанопорошка MgAl_2O_4 показало, что в выявленное сочетание температуры (1300°C) и давления статической подпрессовки (100 МПа) является достаточным для получения беспористой структуры керамики и не приводит к избыточной рекристаллизации.

На рис. 5, а представлена микрофотография поверхности скла образца прозрачной MAS-керамики, изготовленного методом ЭИПС при темпера-

туре 1 300°C и давлении статической подпрессовки 100 МПа. Анализ структурной морфологии, выполненный по результатам СЭМ, показал преимущественно транскристаллитный характер разрушения керамики, свидетельствующий о высокой прочности и качестве межзеренных границ. Средний размер зерен остался в субмикронном диапазоне и составил 948 нм. Поры на микрофотографиях образцов обнаружены не были.

На рис. 5, б представлена экспериментальная рентгеновская дифрактограмма керамики MgAl_2O_4 . Полученная керамика состоит из стехиометрической алюмомагниево-шпинели (PDF #00-021-1152). По данным РФА были определены средний размер областей когерентного рассеяния (471 нм), свидетельствующий о среднем размере кристаллитов в керамике, и относительные микронапряжения кристаллической решетки (0,000086 отн. ед.). Данные о среднем размере кристаллитов, полученные методом РФА, хорошо согласуются с результатами СЭМ и моделирования: при достижении беспористого состояния наблюдается 13-кратное увеличение линейных размеров кристаллитов после ЭИПС.

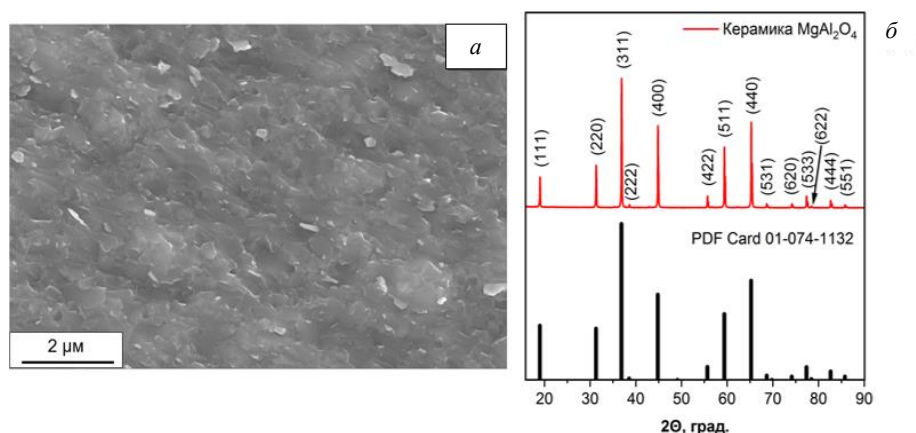


Рис. 5. Микрофотография поверхности скола (а) и экспериментальная дифрактограмма керамики MgAl_2O_4 с повышенным фактором формы (б)

Спектры прямого пропускания и поглощения света в керамике MgAl_2O_4 в диапазоне длин волн от 200 до 1 100 нм представлены на рис. 6. Левая граница пропускания полученной керамики лежит в области 340 нм. Пропускание образцов в ультрафиолетовой области спектра относительно низкое и не превышает 3%, в видимой области пропускание достигает 41%, в ближней ИК-области достигает 64%. Пропускание керамики на длине волны 600 нм составляет 29%. В видимой и ближней ИК-областях полученная MgAl_2O_4 керамика показывает относительно низкую оптическую плотность, значение которой на длине волны 600 нм составляет $1,22 \text{ см}^{-1}$, что сопоставимо с керамиками аналогичного состава, полученными независимыми научными группами: $1,57 \text{ см}^{-1}$ [15], $1,08 \text{ см}^{-1}$ [16], $0,93 \text{ см}^{-1}$ [17].

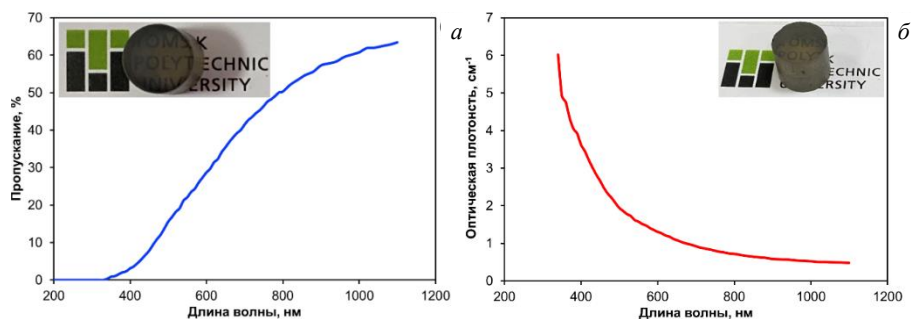


Рис. 6. Спектр пропускания (а) и спектр поглощения (б) керамики MgAl_2O_4 с повышенным фактором формы

Измерение микротвердости проводили методом Виккерса при нагрузках 2,9, 4,9 и 50 Н. Значения микротвердости в исследуемом диапазоне нагрузок оставалось постоянным и составляло около $15,6 \pm 0,5$ ГПа, что хорошо согласуется с результатами [11]. В ходе измерения при нагрузке более 50 Н наблюдали образование отслоений и сколов материала вокруг отпечатка индентора после снятия нагрузки. На рис. 7 представлены области разрушения поверхности исследуемых образцов вокруг отпечатка индентора при различных нагрузках.

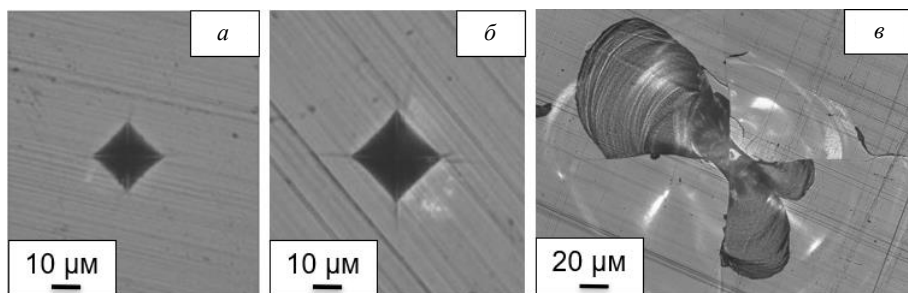


Рис. 7. Изображения отпечатков пирамиды Виккерса после индентирования при нагрузке: а – 2,9 Н, б – 4,9 Н, в – 50 Н

Подобное явление наблюдали в работе [18] при индентировании монокристаллов Al_2O_3 и в работе [19] при изучении откольного разрушения поверхности прозрачной керамики на основе ZrO_2 . Было установлено, что процесс откалывания носит вероятностный характер, зависит от степени внутренних механических напряжений в данном участке образца и объясняется релаксацией напряжений, накопленных при деформации в процессе индентирования.

Результаты измерения физико-механических характеристик (микротвердость по Виккерсу (H_V), трещиностойкость (K_{IC}), предел прочности при сжатии (σ), коэффициент Пуассона (ν), модуль Юнга (E), модуль сдвига (G)) представлены в табл. 2.

**Физико-механические характеристики прозрачной керамики MgAl_2O_4
в сопоставление с аналогичными материалами**

Образец	H_v , ГПа	K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	σ , ГПа	ν	E , ГПа	G , ГПа
MgAl_2O_4	$15,6 \pm 0,5$	$4,4 \pm 0,4$	$1,37 \pm 0,23$	$0,26 \pm 0,01$	278 ± 6	110 ± 2
[11]	17–18,5	2,62–2,71				
[15]	14,7–15,1	1,1	1,07–1,26	–	–	–
[16]	16	–	–	–	–	–
[17]	10,3–16	1,6–2,6	–	0,25–0,28	266–286	–
[20]	15	2,03	1,35	0,25	300	–
[21]	12,9–16,5	–	–	0,27–0,28	279–288	109–114

Микротвердость ($15,6 \pm 0,5$ ГПа), модуль Юнга (278 ± 6 ГПа) и модуль сдвига (110 ± 2 ГПа) прозрачной MAS-керамики оказались несколько ниже (на величину до 16%) или сопоставимы с аналогичными характеристиками материалов, полученных методами горячего изостатического прессования [15, 17, 20] и ЭИПС [11, 16, 21], а трещиностойкость значительно выше (более чем на 62%). Предел прочности при сжатии ($1,37 \pm 0,23$ ГПа) оказался сопоставим с аналогичной характеристикой прозрачной MAS-керамики, полученной методом горячего изостатического прессования [15, 20].

Заключение

В результате комплексной характеристики были определены основные структурные и реологические свойства коммерческого нанопорошка MgAl_2O_4 . Методом электроимпульсного плазменного спекания изготовлена прозрачная керамика MgAl_2O_4 , исследованы ее кристаллическая и микроструктура, оптические и физико-механические характеристики.

Показано, что построение поверхности уплотнения и отыскание оптимального пути повышения давления и температуры при электроимпульсном плазменном спекании на этой поверхности могут быть использованы для оптимизации режимов консолидации прозрачной MAS-керамики. Проведено верифицированное дискретно-элементное моделирование процессов упаковки и консолидации частиц нанопорошка MgAl_2O_4 . Результаты модельных и натурных экспериментов показали, что выявленное сочетание температуры (1 300°C) и давления статической подпрессовки (100 МПа) является достаточным для получения беспористой структуры керамики и не приводит к избыточной рекристаллизации.

Показано, что прозрачная MAS-керамика с повышенным фактором формы (толщина 10 мм, диаметром 10 мм, отношение толщина к диаметру 1) может быть изготовлена методом электроимпульсного плазменного спекания в оптимальных режимах. Оптические и механические свойства образцов керамики сопоставимы с аналогами или превосходят их.

Список источников

1. Xiao Z., Yu S., Li Y. et al. Materials development and potential applications of transparent ceramics: a review // *Materials Science & Engineering R*. 2020. Vol. 139. Art. 100518. doi: 10.1016/j.mser.2019.100518
2. Опарина И.Б., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А. и др. Получение оптически прозрачной ударостойкой керамики методами порошковой металлургии (обзор) // *Материаловедение*. 2018. № 10. С. 30–40. doi: 10.31044/1684-579X-2018-0-10-30-40
3. Лукин Е.С., Попова Н.А., Глазачев В.С. и др. Технология, свойства и применение оптически прозрачной оксидной керамики: перспективы развития // *Конструкции из композиционных материалов*. 2015. № 3. С. 24–36.
4. Reimanis I., Kleebe H.J. A review on the sintering and microstructure development of transparent spinel (MgAl_2O_4) // *Journal of the American Ceramic Society*. 2009. Vol. 92 (7). P. 1472–1480. doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03108.x
5. Patel P.J., Gilde G.A. Transparent armor materials: needs and requirements // *Ceramic Armor Materials by Design (Ceramic Transactions)*. 2002. Vol. 134. P. 573–586.
6. DiGiovanni A.A., Fehrenbacher L., Roy D.W. Hard transparent domes and windows from magnesium aluminate spinel // *Window and Dome Technologies and Materials IX*. 2005. Vol. 5786. P. 56–63. doi: 10.1117/12.603953
7. Wang S.F., Zhang J., Luo D.W. et al. Transparent ceramics: processing, materials and applications // *Progress in Solid State Chemistry*. 2013. Vol. 41. P. 20–54. doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002
8. Shahbazi H., Tataei M., Enayati M.H. et al. Structure-transmittance relationship in transparent ceramics // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 785. P. 260–285. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.01.124
9. Krell A., Klimke J., Hutzler T. Transparent compact ceramics: Inherent physical issues // *Optical Materials*. 2009. Vol. 31. P. 1144–1150. doi: 10.1016/j.optmat.2008.12.009
10. Dvilis E.S., Khasanov O.L., Gulbin V.N. et al. Spark plasma sintering of Aluminum-Magnesium-Matrix Composites with Boron Carbide and Tungsten Nano-powder Inclusions: Modeling and Experimentation // *JOM*. 2016. Vol. 68 (3). P. 908–919. doi: 10.1007/s11837-015-1781-1
11. Sokol M., Halabi M., Kalabukhov S. et al. Nano-structured MgAl_2O_4 spinel consolidated by high pressure spark plasma sintering (HPSPS) // *Journal of the European Ceramic Society*. 2017. Vol. 37 (2). P. 755–762. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.09.037
12. Niihara K., Morena R., Hasselman D.P.H. Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios // *Journal of Materials Science Letter*. 1982. Vol. 1. P. 13–16. doi: 10.1007/BF00724706
13. Paygin V., Dvilis E., Stepanov S. et al. Manufacturing optically transparent thick zirconia ceramics by spark plasma sintering with the use of collector pressing // *Applied Sciences*. 2021. Vol. 11 (3). Art. 1304. doi: 10.3390/app11031304
14. Ichikawa T. The assembly of hard spheres as a structure model of amorphous iron // *Physica Status Solidi (A)*. 1975. Vol. 29 (1). P. 293–302. doi: 10.1002/pssa.2210290132
15. Jiang W., Cheng X., Xiong Z. et al. Bimodal grain structure effect on the static and dynamic mechanical properties of transparent polycrystalline magnesium aluminate (spinel) // *Ceramics International*. 2019. Vol. 45 (16). P. 20362–20367. doi: 10.1016/j.ceramint.2019.07.010
16. Bonnefont G., Fantozzi G., Trombert S. et al. Fine-grained transparent MgAl_2O_4 spinel obtained by spark plasma sintering of commercially available nanopowders // *Ceramics International*. 2012. Vol. 38 (1). P. 131–140.
17. Gajdowski C., D'Elia R., Faderl N. et al. Mechanical and optical properties of MgAl_2O_4 ceramics and ballistic efficiency of spinel based armour // *Ceramics International*. 2022. Vol. 48 (13). P. 18199–18211.
18. Nosov Yu.G., Derkachenko L.I. Aftereffect in microhardness testing of corundum // *Technical Physics*. 2003. Vol. 48 (10). P. 1354–1357. doi: 10.1134/1.1620135

19. Khasanov O.L., Dvilis E.S., Bikbaeva Z.G. et al. Relationship of optical properties and elastoplastic characteristics of transparent spark plasma sintered YSZ ceramics // *Journal of Ceramic Science and Technology*. 2017. Vol. 8 (1). P. 161–168. doi: 10.4416/JCST2016-00105
20. Jiang W., Cheng X., Cai H. et al. Static and dynamic failure behavior of transparent polycrystalline spinel (MgAl_2O_4) under compression/shear loading experiments // *Materials Research Express*. 2018. Vol. 6 (1). Art. 015204. doi: 10.1088/2053-1591/aae4ba
21. Sokol M., Kalabukhov S., Shneck R. et al. Effect of grain size on the static and dynamic mechanical properties of magnesium aluminate spinel (MgAl_2O_4) // *Journal of the European Ceramic Society*. 2017. Vol. 37 (10). P. 3417–3424. doi: 10.1016/j.jeurceram-soc.2017.04.025

References

1. Xiao Z., Yu S., Li Y. et al. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review. *Materials Science & Engineering R*. 2020, 139, 100518. doi:org/10.1016/j.mser.2019.100518
2. Oparina I.B., Kolmakov A.G. Methods for obtaining transparent polycrystalline ceramics from aluminum oxide (review article). *Materialovedenie*, 2018, 9, 30-40 (In Russian). doi:10.31044/1684-579X-2018-0-10-30-40
3. Lukin E.S., Popova N.A., Glazachev V.S. et al. Technology, properties and applications of optically transparent oxide ceramics: prospects for development. *Konstrukcii iz kompozitsionnix materialov*. 2015, 3, 24–36 (In Russian).
4. Reimanis I., Kleebe H.J. A review on the sintering and microstructure development of transparent spinel (MgAl_2O_4). *Journal of the American Ceramic Society*. 2009, 92 (7), 1472–1480. doi:org/10.1111/j.1551-2916.2009.03108.x
5. Patel P.J., Gilde G.A. Transparent armor materials: needs and requirements. *Ceramic Armor Materials by Design (Ceramic Transactions)*. 2002, 134, 573–586.
6. DiGiovanni A.A., Fehrenbacher L., Roy D.W. Hard transparent domes and windows from magnesium aluminate spinel. *Window and Dome Technologies and Materials IX*, 2005, 5786, 56–63. doi:org/10.1117/12.603953
7. Wang S.F., Zhang J., Luo D.W. et al. Transparent ceramics: processing, materials and applications. *Progress in Solid State Chemistry*. 2013, 41, 20–54. doi: org/10.1016/j.prog-solidstchem.2012.12.002
8. Shahbazi H., Tataei M., Enayati M.H. et al. Structure-transmittance relationship in transparent ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019, 785, 260–285. doi:org/10.1016/j.jallcom.2019.01.124
9. Krell A., Klimke J., Hutzler T., Transparent compact ceramics: Inherent physical issues. *Optical Materials*. 2009, 31, 1144–1150. doi: org/10.1016/j.optmat.2008.12.009
10. Dvilis E.S., Khasanov O.L., Gulbin V.N. et al. Spark plasma sintering of Aluminum-Magnesium-Matrix Composites with Boron Carbide and Tungsten Nano-powder Inclusions: Modeling and Experimentation. *JOM*. 2016, 68 (3), 908–919. doi:org/10.1007/s11837-015-1781-1
11. Sokol M., Halabi M., Kalabukhov S. et al. Nano-structured MgAl_2O_4 spinel consolidated by high pressure spark plasma sintering (HPSPS). *Journal of the European Ceramic Society*. 2017, 37 (2) 755–762. doi:org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.09.037
12. Niihara K., Morena R., Hasselman D.P.H. Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. *Journal of Materials Science Letter*. 1982, 1, 13–16. doi:org/10.1007/BF00724706
13. Paygin V., Dvilis E., Stepanov S. et al. Manufacturing optically transparent thick zirconia ceramics by spark plasma sintering with the use of collector pressing. *Applied Sciences*. 2021, 11 (3), 1304. doi:org/10.3390/app11031304
14. Ichikawa T. The assembly of hard spheres as a structure model of amorphous iron. *Physica status solidi (a)*. 1975, 29 (1), 293–302. doi:org/10.1002/pssa.2210290132

15. Jiang W., Cheng X., Xiong Z. et al. Bimodal grain structure effect on the static and dynamic mechanical properties of transparent polycrystalline magnesium aluminate (spinel). *Ceramics International*. 2019, 45 (16), 20362–20367. doi:org/10.1016/j.ceramint.2019.07.010
16. Bonnefont G., Fantozzi G., Trombert S. et al. Fine-grained transparent MgAl_2O_4 spinel obtained by spark plasma sintering of commercially available nanopowders. *Ceramics International*. 2012, 38 (1), 131–140.
17. Gajdowski C., D'Elia R., Faderl N. et al. Mechanical and optical properties of MgAl_2O_4 ceramics and ballistic efficiency of spinel based armour. *Ceramics International*. 2022, 48 (13), 18199–18211.
18. Nosov Yu.G., Derkachenko L.I. Aftereffect in microhardness testing of corundum. *Technical Physics*. 2003, 48 (10), 1354 – 1357. doi:org/10.1134/1.1620135
19. Khasanov O.L., Dvilis E.S., Bikbaeva Z.G. et al. Relationship of optical properties and elastoplastic characteristics of transparent spark plasma sintered YSZ ceramics. *Journal of Ceramic Science and Technology*. 2017, 8 (1), 161–168. doi:10.4416/JCST2016-00105
20. Jiang W., Cheng X., Cai H. et al. Static and dynamic failure behavior of transparent polycrystalline spinel (MgAl_2O_4) under compression/shear loading experiments. *Materials Research Express*. 2018, 6 (1), 015204. doi:org/10.1088/2053-1591/aae4ba
21. Sokol M., Kalabukhov S., Shneck R. et al. Effect of grain size on the static and dynamic mechanical properties of magnesium aluminate spinel (MgAl_2O_4). *Journal of the European Ceramic Society*. 2017, 37 (10), 3417–3424. doi:org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.025

Сведения об авторах:

Двилис Эдгар Сергеевич – доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: dvilis@tpu.ru

Хасанов Олег Леонидович – профессор, доктор технических наук, профессор отделения материаловедения инженерной школы новых производственных технологий Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: khasanov@tpu.ru

Деулина Дарья Евгеньевна – аспирант отделения материаловедения инженерной школы новых производственных технологий Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: ded5@tpu.ru

Степанов Сергей Александрович – кандидат физико-математических наук, доцент отделения материаловедения инженерной школы новых производственных технологий Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: stepanovsa@tpu.ru

Шевченко Иван Николаевич – аспирант отделения материаловедения инженерной школы новых производственных технологий Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: ins16@tpu.ru

Хуан Фули – аспирант отделения материаловедения инженерной школы новых производственных технологий Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: fuli1@tpu.ru

Валиев Дамир Талгатович – доцент, кандидат физико-математических наук, доцент отделения материаловедения инженерной школы новых производственных технологий Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: rubinf@tpu.ru

Толкачев Олег Сергеевич – научный сотрудник НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: tolkachev@tpu.ru

Илела Алфа Эдисон – кандидат технических наук, доцент отделения материаловедения инженерной школы новых производственных технологий Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: alfaedison@mail.ru

Пайгин Владимир Денисович – кандидат технических наук, научный сотрудник НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: vpaygin@mail.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Dvilis Edgar S. – Ph.D., Senior Researcher, Research Center «Nanomaterials and Nanotechnologies», Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: dvilis@tpu.ru

Khasanov Oleg L. – Prof., Ph.D., Professor, Division for Materials Science, School of Advanced Manufacturing Technologies, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: khasanov@tpu.ru

Deulina Daria E. – Postgraduate Student, Division for Materials Science, School of Advanced Manufacturing Technologies, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: ded5@tpu.ru

Stepanov Sergei A. – Ph.D., Associate Professor, Division for Materials Science, School of Advanced Manufacturing Technologies, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: stepanovsa@tpu.ru

Shevchenko Ivan N. – Postgraduate Student, Division for Materials Science, School of Advanced Manufacturing Technologies, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: ins16@tpu.ru

Huang Fuli – Postgraduate Student, Division for Materials Science, School of Advanced Manufacturing Technologies, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: fuli1@tpu.ru

Valiev Damir T. – Ph.D., Associate Professor, Division for Materials Science, School of Advanced Manufacturing Technologies, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: rubinf@tpu.ru

Tolkachev Oleg S. – Researcher, Research Center «Nanomaterials and Nanotechnologies», Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: tolkachev@tpu.ru

Ilela Alfa E. – Ph.D., Associate Professor, Division for Materials Science, School of Advanced Manufacturing Technologies, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: alfaedi-son@mail.ru

Paygin Vladimir D. – Ph.D., Researcher, Research Center «Nanomaterials and Nanotechnologies», Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: vpaygin@mail.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 23.12.2023; принята к публикации 16.04.2024

The article was submitted 23.12.2023; accepted for publication 16.04.2024

Научная статья
УДК 667.621:667.636.24
doi: 10.17223/24135542/33/11

Декорирование пористого фаянса высокотемпературной декалькоманией (с низкотемпературным обжигом и безобжиговый способ)

Галина Николаевна Папулова

*Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»,
Москва, Россия, papulova_galina@mail.ru*

Аннотация. Разработаны составы клеящих композиций с различными полимерами для нанесения деколи на фаянс; подобраны растворители лаковой пленки деколи с приблизительно одинаковыми параметрами совместимости и плотности энергии когезии (ПЭК). Из-за разной степени гидрофобности пленки и поверхности фаянса подбирали количество растворителя в клеящих композициях для улучшения адгезии пленки. Присутствие в клеящей композиции смеси неорганических веществ улучшает последующую адгезию пигментов.

Ключевые слова: пористая поверхность, лаковая пленка, адгезия

Для цитирования: Папулова Г.Н. Декорирование пористого фаянса высокотемпературной декалькоманией (с низкотемпературным обжигом и безобжиговый способ) // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 33. С. 119–128. doi: 10.17223/24135542/33/11

Original article
doi: 10.17223/24135542/33/11

Decoration of porous faience with high temperature decal (low-temperature firing and non-firing method)

Galina N. Papulova

Moscow State Technology University “STANKIN”, Moscow, Russia, papulova_galina@mail.ru

Abstract. The glue paste compositions with various polymers to put decals on the porous faience are worked out; low-molecular liquid substances of glue paste as vanish film solvents with the same compatibility parameters are chosen. Because of vanish decal film and unglazed porous faience surface has different hydrophobicity, for improving of pigment adgesion the necessary amount of solvents was taken.; influence of mixture of various inorganic substances in the glue paste are shown.

Keywords: porous surface, varnish film, adgesion

For citation: Papulova, G.N. Decoration of porous faience with high temperature decal (low-temperature firing and non-firing method). *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 33, 119–128. doi: 10.17223/24135542/33/11

Введение

Традиционный способ декорирования керамики нанесением низкотемпературной деколи на готовое изделие со стекловидным гладким слоем включает последующий третий низкотемпературный обжиг при 760–790°C для выгорания органической составляющей деколи [1, 2]. При этом покрытие отличается недостаточным блеском глазури, сухостью красок и отсутствием синих и красных тонов. Существующая технология также менее экономически выгодна, так как включает три обжига.

Долговечность декора и его эстетичность связаны с подглазурным декорированием. Ранее известно о зарубежных исследованиях по разработке оптимальных составов клеящих мастик и защитных пленок для подглазурного декорирования и предварительной обработки поверхности изделий и составах термопластичных пленок, что позволяет устранить мокрый перенос лепка деколи, упростить и автоматизировать процесс [3, 4].

По данным Дулёвского красочного завода, связующее для изготовления сдвижной трафаретной деколи обычной и высокого огня и лак сдвижной пленки представляют собой растворы акриловой смолы в тетралине, этилцеллозольве или бутилацетате. Было бы интересно изучить адгезию пигментной составляющей лаковой пленки деколи при декорировании пористого фаянса высокотемпературной деколью синих и красных тонов, а также качество глазурного покрытия. В данной работе рассмотрены две технологии подглазурного декорирования деколью синих и красных цветов – с низкотемпературным обжигом и без обжига.

Объекты и методы исследования

Для разработки состава клеящих композиций были использованы как водорастворимые полимеры, так и растворы полимеров в органических растворителях или их смеси:

1. 4 мас. % водные растворы Na-карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) с добавлением тетралина или скипидара.
2. Жидкое стекло.
3. Смесь 50%-ного раствора в скипидаре кремнийорганического полимера ГКЖ-94 и 4%-ного водного раствора Na-КМЦ.
4. Смесь резинового клея с бензином, скипидаром или изопропанолом, которую применяли для пинковых (розовых) деколей в клеящей композиции.
5. 30%-ный водный раствор декстрина.
6. Клей БФ-6 на основе фенолоформальдегидной смолы, поливинилбутираля и канифоли (декорирование без низкотемпературного обжига).

Краткая характеристика некоторых полимеров и растворителей с учетом параметра растворимости и плотности энергии когезии жидкости (ПЭК)

1. Полибутилметакрилат БМК-5 получается из н-бутилметакрилата. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_4\text{H}_9$. ПЭК 340 кДж/м³, параметр растворимости $\sigma = 17,6$.

Растворители: Бензол $\sigma = 18,3$; этилцеллозольв (ацетат) $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ (является растворителем эфиров целлюлозы, минеральных масел и т.д.), растворяется в органических растворителях и воде (23%), параметры растворимости $\sigma = 17,6$; бутилацетат $\sigma = 17,6$.

2. Карбоксиметилцеллюлоза Na-КМЦ $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x}(\text{OCH}_2\text{COONa})_x]$ $n = 40\text{--}250$ (полисахарид). Для нитрата целлюлозы ПЭК 524–586 кДж/м³, $\sigma = 21,5\text{--}23,5$. Растворяется в воде, водном растворе NaCl, не растворяется в органических растворителях.

3. Тетралин (1,2,3,4-тетрагидронафталин) – растворитель. Не растворяется в воде, растворяется в эфирах, углеводородах; использовали в клеящей композиции и для нанесения на деколь с целью увеличения степени растворимости лаковой пленки; $\sigma = 9,4$.

4. Скипидар. Олигосахарид (смесь углеводов – моно- и бициклических терпенов $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$), растворитель с параметром растворимости $\sigma = 17,0$. Использовали как в клеящей композиции, так и для нанесения на лепки деколи для увеличения степени растворимости лака.

5. Декстрин – гомополисахарид $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ (декорирование без низкотемпературного обжига).

6. Жидкое стекло (водный раствор силикатов щелочных металлов $\text{A}_2\text{O}_m\text{SiO}_2$, где $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$ или Li). Обладает флюсующим действием. Использовали как добавку в клеящую композицию.

7. Кремнийорганический полимер ГКЖ-94 (в виде 20%-ного раствора в скипидаре).

8. Изопропанол (использовали в клеевой мастике вместо скипидара; декорирование с низкотемпературным обжигом) $\sigma = 28,0$. Адгезия пигментов хуже как для голубых, так и для розовых деколей.

Для улучшения адгезии пигментной составляющей использовали в клеящей композиции разные количества сухих минеральных веществ, таких как каолин, кварц и флюсующие вещества, с целью оптимизации состава.

Адгезию пигментной составляющей после выгорания лака (*декорирование с низкотемпературным обжигом*) оценивали по отсутствию растрескивания пигментной пленки (визуально). Контроль степени растворения лаковой пленки осуществляли органолептически. Блеск глазурного покрытия после нанесения глазури на пигментный рисунок и последующего высокотемпературного обжига (1 140–1 160°C) оценивали на блескомере.

Экспериментальная часть

Известно, что соотношение полярности полимера и растворителя определяет и величину коэффициента проницаемости. Если значение параметра совместимости компонентов (разность параметров растворимости полимера и смешиваемого низкомолекулярного вещества) велика, наблюдается стойкость к растворению [5]. В наших исследованиях низкомолекулярные жидкие вещества клеящей композиции являются растворителями лаковой пленки, параметры совместимости у них примерно одинаковы.

Учитывая вышеприведенные соображения, были поставлены следующие **задачи**:

- для улучшения адгезии лаковой пленки к пористой поверхности (уменьшение разности гидрофобности поверхностей между ними) необходимо полное или частичное удаление лака как органической составляющей деколи с учетом при этом хорошего качества пигментного рисунка после выгорания лака;
- для улучшения адгезионного контакта следует также использовать различные клеящие композиции.
- подбор полимерной составляющей клеящих композиций и растворителей производить с учетом поверхностной энергии полимеров, их термостойкости и плотности энергии когезии (ПЭК), термодинамического качества растворителя (параметра растворимости σ) [5].
- выбор оптимальной рецептуры клеящей композиции с присутствием в ней экспериментально найденного количества минеральных и флюсующих веществ.

Улучшение адгезии лаковой пленки деколи к пористой поверхности

Для улучшения адгезии лаковой пленки деколи к пористой поверхности в клеящие мастики вводили низкомолекулярные жидкие компоненты (растворители лаковой пленки деколи) и меняли их содержание, учитывая также параметры совместимости σ полимера лаковой пленки (полибутилметакрилата БМК-5) и растворителей, зависящие от их параметров растворимости σ . Например, соотношение тетралин (4%-водный) – Na-КМЦ или скипидар (4%-водный) – Na-КМЦ было в пределах 1:2, 1:3, 1:5 в рецептуре с низкотемпературным обжигом, а соотношение скипидар (30%-водный) – декстрин было в пределах 1:5, 1:10 в рецептуре без низкотемпературного обжига. Растворитель клеящей мастики, частично растворяя лаковую пленку, ослабляет ее связь с пигментом, и после низкотемпературного обжига адгезия пигмента улучшается.

Технология нанесения деколи при декорировании с низкотемпературным обжигом: кистью равномерно наносили клеевую мастику, накладывали лепок деколи, сверху на него наносили растворитель скипидар (можно бутилацетат), затем разглаживали мокрой бумажной основой, подсушивали и ставили на низкотемпературный обжиг в течение 4 ч (600–650°C). После обжига наносили методом окунания водную фаянсовую глазурь и производили высокотемпературный обжиг при 140–160°C. Результат: рисунок ровный, без разрывов, глазурное покрытие хорошего блеска.

Технология нанесения деколи при декорировании без низкотемпературного обжига: наносили на поверхность пористого фаянса кистью клей в место рисунка так, чтобы лепок не выступал за слой клея, разглаживали мокрой бумажной основой, производили полив изделия водной глазурью, подсушивали и обжигали при 140–160°C.

Изучение влияния интервала температур низкотемпературного обжига на качество пигментного рисунка при деколировании с низкотемпературным обжигом

Учитывая, что термостойкость полиакрилатов составляет 180–230°C, а кремнийорганического полимера 250–380°C, проверяли известный в фаянсовом производстве интервал температур обжига 600–650–790°C. Были взяты образцы синих и розовых деколей и нанесены по описанной выше методике. Результат – адгезия пигмента неудовлетворительная (на кобальтовых деколях после окончательного обжига наблюдали расплыв контура рисунка, на розовых деколях глазурное покрытие с наколами). При понижении температуры до 620°C – хорошая адгезия пигментной составляющей, разрывов нет. После нанесения глазури и последующего высокотемпературного обжига расплыва контура рисунка и наколов нет.

Подбор полимерной составляющей и растворителей клеящей мастики

Требования, предъявляемые к растворителю клеящей композиции:

- Растворитель с учетом пористой поверхности и применения на изделиях различных форм, в том числе на изделиях неправильной формы, должен обладать малой проникающей способностью.

- Он должен растворять полимерную составляющую лака без нарушения пигментного рисунка. Природа растворителя клеящей композиции зависит от соотношения полярностей его и органической составляющей деколи, размера рисунка и конфигурации изделия. Опробованные в эксперименте растворители были описаны выше.

- В клеящих композициях (в технологии с низкотемпературным обжигом) исследовали: 20%-ный раствор кремнийорганического полимера ГКЖ – 94,4%-ный водный раствор Na-КМЦ; смесь 4%-ного водного раствора Na-КМЦ и жидкого стекла. В качестве растворителей лаковой пленки изучали тетралин, скипидар, изопропанол. Мы заметили, что изопропанол ($\sigma = 28,0$) с водным раствором Na-КМЦ ($\sigma = 21,5-23,5$) смешивается лучше, чем скипидар ($\sigma = 17,0$; большое различие в параметрах совместимости), но адгезия пигментного рисунка после низкотемпературного обжига недостаточна, так как разница параметров растворимости акриловой смолы лака $\sigma = 17,6$ и изопропанола ($\sigma = 28,0$) высокая. Таким образом, мы экспериментально показали влияние энергетического фактора полимеров (с высокой или низкой поверхностной энергией) на процессы смешения компонентов (полимер + растворитель в клеящей мастике) и растворения (растворитель + лаковая пленка деколи).

В клеевых мастиках (технология без низкотемпературного обжига) использовали: клей БФ-6 на основе фенолоформальдегидной смолы, поливинилбутирала и канифоли; 30%-ный водный декстрин; каучуковый клей. Растворители: изопропанол; скипидар; бензин.

Изучение влияния толщины лаковой пленки на адгезию пигмента

Поскольку качество рисунка на розовых деколях с тонкой пленкой лучше, чем на голубых, исследовали влияние толщины лаковой пленки на адгезию голубого пигмента. Брали лепок с тонкой пленкой, после наклеивания сверху промазывали растворителем (скипидаром). После низкотемпературного обжига адгезия пигмента лучше, но недостаточна. При использовании толстой пленки на некоторых участках адгезия неудовлетворительная.

Изучение влияния минеральных добавок в клеющей композиции

Каолин (в количестве 15 мас. % к сухому Na-КМЦ). Увеличение содержания каолина приводит к растрескиванию и сдиру пигментной пленки после выгорания органической составляющей лака.

Флюс № 6. Мы заметили, что после низкотемпературного обжига (620°C) при содержании 3–4% флюса № 6 в клеющей композиции пигменты (синий и розовый) имеют хорошую адгезию, однако при содержании > 4 мас. % флюса отмечаются сухость глазури после обжига, потечность синих тонов; для pinkовых деколей – глазурное покрытие с наколами.

Добавка глинозема Al_2O_3 немного устраняет «потечность» (расплыв краски) кобальта.

Результаты использования различных клеевых композиций (в технологии с низкотемпературным обжигом) представлены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание компонентов клеющей композиции (мас. %),
адгезия пигментного рисунка (для синих и розовых деколей)
и качество глазурного покрытия после обжига

№ п/п	Состав	Адгезия пигментной пленки и качество глазурного покрытия для										
		Na-КМЦ 4%-ный водный	декстрин (30%-ный водный)	ГКЖ-94 (р-р в скипидаре)	каолин	фаянсовая масса высуш.	кварц	флюс № 6	тетралин	скипидар	синие	розовые
1.	1.		98,2		1,2						неуд	неуд
2.	2.		99,0		1,0						неуд	неуд
3.	3.	63,8			0,6*				21,2		хор	хор
4.	4.	63,8		21,2	0,6*				63,8		отсутствие блеска глазури	
5.	5.	74,2						1,0	24,8		неуд	неуд
6.	6.	70,5						6,0	23,5		хор	хор
7.	7.	78,0						12,0	22,0		отсутствие блеска глазури	
											хор	хор
											блеск глазури	

Окончание табл. 1

№ п/п	Со- став	Адгезия пигментной пленки и качество глазурного покрытия для										синие	розовые
		Na-КМЦ 4%-ный водный	декстрин (30%-ный водный)	ГКЖ-94 (р-р в скипидаре)	каолин	фаянсовая масса высуш.	кварц	флюс № 6	тетралин	скипидар			
8.	8.	69,3					7,7			23	неуд	удов	
											покрытие с наколами (розовые) и распыл- вом краски (синие)		
9.	9.	64,7				12		1,5		21,8	хорошая адгезия, блеск глазури		
10.	10.	64				7,0		7,0		21,5	адгезия недостаточна, глазурное покрытие неоднородное		
11.	11.	57,5						10,6 – флюс 12		19,2	отличная адгезия для розового и син- его пигментов, отсутствие блеска глазури (част.)		
12.	12.	64,3				3,2		3,6 – флюс 12		21,4	адгезия хорошая, качество покрытия для синих деколей – распылв		

* – добавки каолина проводились к сухому веществу Na-КМЦ.

Из анализа табл. 1 следует, что лучшей адгезией пигментного рисунка обладают клеящие композиции № 3, 6, 7, 9, 11, 12, где полимерной составляющей является 4%-ный Na-КМЦ, а растворителем лаковой пленки – тетралин (из-за токсичности не используется в производстве) или скипидар (глазурное покрытие с блеском), из-за лучших показателей параметров совместимости ($\sigma = 9,4$ для тетралина и $\sigma = 21,5-23,5$ для Na-КМЦ)

При наличии в клеящей мастике увеличенного количества флюса или кварца (составы № 6, 11 и 12) и каолина (составы № 3, 6) – недостаточный блеск глазури.

Составы 7 и 9 были рекомендованы и опробованы в производстве (голубые и розовые деколи).

Результаты исследования

Розовые деколи. Сортность: 3-й сорт (40%). Основной дефект на глазурном покрытии – наколы и сдир краски). Синие деколи. Результат: количество продукции 2-го и 3-го сорта – 91%.

Основываясь на результатах эксперимента, можно сделать следующие выводы: лаковую пленку для улучшения адгезии пигмента к пористой поверхности надо максимально растворять; клеящую мастику наносить

тонким равномерным слоем; увеличение содержания флюса в клеящей мастике уменьшает распływ синего кобальта и улучшает адгезию, но глазурное покрытие недостаточного блеска. На адгезию голубого пигмента влияет наличие в клеящей мастике флюса, каолина, кварца в определенном оптимальном соотношении (составы № 7, 11, 12).

Таблица 2

**Использование различных клеевых мастик
(в технологии без низкотемпературного обжига)**

№ п/п	Со- став	Содержание компонентов, мас. %											Адгезия пигм. пленки и качество глаз. покрытия		
		клей БФ 6	4%-ный водный Na-КМЦ	5%-ный каучуко- вый клей	30%-ный водный декстрин	изопропанол	тетралин	бензин	скипидар	сухая глазурь	каолин	кварц	нанесение водной глазури	синие деколи	розовые деколи
1.	1.		62,8						21,0	9,2		7,0	+	неуд	неуд
2.	2.		57,3						19,1	17,7		5,9	+	неуд	неуд.
3.	3.				56				7.0	35,0			нет	отсутствие блеска глазури	
														хор	хор
4.	4.	35.0				35,0				30.0			+	част. отс. блеска	
5.	5.		62,7				20,9			16,0	2,5		нет	хор, отс. блеска глазури	—
6.	6.			40				40		20			нет	расплыв краски	
7.	7.			40					40				нет	расплыв краски	
8.	8.	17				51				30		2	+	адгезия недост., част. отс. блеска и розлива глаз.	
9.	9.	11,5				57,5				28		3	+	адгезия недост., част. отс. блеска и розлива глаз.	
10.	10.	42				42				16			нет	хор. для синих, для розовых недост. адгезия и расплыв краски (трудности в нанесении лепка на клей	
11.	11.	16				34			17	33				адгезия неудов.	

Из анализа табл. 2 следует, что хорошая адгезия пигментного рисунка наблюдается при использовании составов клеящих мастик № 4, 5, 10, где полимерной составляющей является клей БФ-6 и 4%-ный водный Na-КМЦ,

а в качестве минеральных добавок использовали каолин и высушенную фаянсовую глазурь. Наилучшее глазурное покрытие для состава № 4 для деколей различного цвета с дополнительной операцией по нанесению на лепок деколи водной суспензии глазури; для синих деколей наилучшее покрытие на мастике № 10 без дополнительной операции глазурования (в клеящую мастику добавляли высушенную фаянсовую глазурь).

Выводы

1. При подборе полимера и низкомолекулярной жидкости для клеящей мастики экспериментально показано влияние энергетического параметра полимеров (высокая или низкая поверхностная энергия), параметров совместимости на процессы смешения компонентов (полимер + растворитель в клеящей мастике) и растворения лака (растворитель + лаковая пленка деколи).
2. Адгезия пигментов улучшается при добавлении в клей минимального количества флюса № 6 (3–4 мас. % для синих и розовых деколей).
3. На адгезию голубого пигмента влияет наличие в клеящей мастике флюса, каолина, кварца в определенном оптимальном и минимальном соотношении.
4. При использовании деколей с более тонкой пленкой адгезия пигмента улучшается.
5. Понижение температуры низкотемпературного обжига до 620°C для выгорания лаковой составляющей улучшает адгезию пигментов.

Практические рекомендации

1. Клей БФ-6 и 4%-ный водный Na-КМЦ и низкомолекулярные жидкости мастики (скипидар и изопропанол) вместе с минимальным количеством флюса, кварца и сухой глазури могут быть с успехом применены в технологии подглазурного высокотемпературного деколирования.
2. Для устранения таких дефектов глазурного покрытия, как наколы, сдиры пигмента, недостаточный блеск рекомендовано Дулёвскому красочному заводу соответствующие минеральные добавки вводить при изготовлении деколи.

Список источников

1. Мороз И.И. Технология фарфоро-фаянсовых изделий. М. : Стройиздат, 1984. 334 с.
2. Керамический пигмент : пат. РФ2322405 / Ю.А. Щепочкина. Заявл. 05.08.2006, опубл. 20.04.2008.
3. Способ декорирования керамических или металлических поверхностей : пат. № 21924 к патенту иностранной фирмы «Германское заведение для отделения золота и серебра бывш. Ресслер» в г. Франкфурте, Германия, № 42878 / О. Эргарт. Заявл. 16.03.1929, опубл. 31.07.1931.

4. Аарøе Н., Graham K.J. *German Ceramic: 1960–1990*. Kiel : Verlag Ludwig, 2016. 128 с.
5. Охрименко И.С., Верхоланцев В.В. *Химия и технология пленкообразующих веществ* : учеб. пособие для вузов. Л. : Химия, 1978. 392 с.

References

1. Moroz I.I. *Technology of porcelain and faience products*. M.: Stroyizdat, 1984. 334 p.
2. Ceramic pigment: patent RF2322405 / Yu.A. Shchepochkina. Declared on 08/05/2006, published on 04/20/2008
3. The method of decorating ceramic or metal surfaces: pat. No. 21924 to the patent of a foreign company "German institution for the separation of gold and silver. Ressler" in Frankfurt, Germany, No. 42878 / O. Ergart. Statement. 03/16/1929, publ. 07/31/1931.
4. Аарøе Н., Graham K.J. *German Ceramic: 1960-1990*. Kiel : Verlag Ludwig, 2016. 128 с.
5. Okhrimenko I.S. Verkholtantsev V.V. *Chemistry and technology of film-forming substances: textbook. handbook for universities*. L.: Chemistry, 1978. 392 p.

Сведения об авторе:

Папулова Галина Николаевна – кандидат технических наук, доцент кафедры композиционных материалов Московского государственного технологического университета «СТАНКИН» (Москва, Россия). E-mail: papulova_galina@mail.ru

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Information about the author:

Papulova Galina N. – PhD, Associate Professor, Department of Composite Materials, Moscow State Technological University “STANKIN” (Moscow, Russia). E-mail: papulova_galina@mail.ru

The author declares no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 18.10.2023; принята к публикации 16.04.2024
The article was submitted 18.10.2023; accepted for publication 16.04.2024

Научная статья
УДК 54.056
doi: 10.17223/24135542/33/12

Исследование химического состава и антибактериальной активности CO₂ экстрактов *Juniperus pseudosabina*, *Larix dahurica*, *Taxus cuspidata*

**Елена Григорьевна Шаповалова¹, Наталья Юрьевна Селихова²,
Дмитрий Александрович Федоришин³, Ксения Игоревна Казанцева⁴,
Дарья Владимировна Хребтова⁵, Владимир Сергеевич Сидельников⁶,
Ирина Александровна Курзина⁷**

^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7} *Томский государственный университет, Томск, Россия*

¹ *egshapovalova@yandex.ru*

² *selikhova.n@mail.ru*

³ *strix187@yandex.ru*

⁴ *xenia.caz@yandex.ru*

⁵ *khrebtova.darya@gmail.com*

⁶ *sidelnikov.tsu@gmail.com*

⁷ *kurzina99@mail.ru*

Аннотация. Методом сверхкритической флюидной экстракции получены экстракты хвойных растений *Juniperus pseudosabina*, *Larix dahurica*, *Taxus cuspidata*. Установлено, что наиболее обширную группу веществ в CO₂-экстрактах всех трех растений составляют полифенолы: изофлавоноиды, флавоноиды и особенно флавоногликозиды, обладающие Р-витаминной активностью. CO₂ экстракт *Taxus cuspidata* можно рассматривать как перспективную альтернативу ягодам *Taxus* в роли источника для производства отдельных таксанов, таких как паклитаксел и доцетаксел. Наличие в составе CO₂ экстрактов таких групп соединений, как флавоноиды, изофлавоноиды, повышает их потенциал как источников биологически активных соединений, пригодных для использования в качестве компонентов биологически активных и кормовых добавок с иммуномоделирующими антиоксидантными свойствами.

Ключевые слова: сверхкритическая флюидная экстракция, CO₂-экстракция, антибактериальная активность, *Juniperus pseudosabina*, *Larix dahurica*, *Taxus cuspidata*

Для цитирования: Шаповалова Е.Г., Селихова Н.Ю., Федоришин Д.А., Казанцева К.И., Хребтова Д.В., Сидельников В.С., Курзина И.А. Исследование химического состава и антибактериальной активности CO₂ экстрактов *Juniperus pseudosabina*, *Larix dahurica*, *Taxus cuspidata* // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 33. С. 129–144. doi: 10.17223/24135542/33/12

Original article

doi: 10.17223/24135542/33/12

Study of the chemical composition and antibacterial activity of CO₂ extracts of *Juniperus pseudosabina*, *Larix dahurica*, *Taxus cuspidate*

Elena G. Shapovalova¹, Natalia Yu. Selikhova², Dmitriy A. Fedorishin³,
Ksenia I. Kazantseva⁴, Daria V. Khrebtova⁵, Vladimir S. Sidelnikov⁶,
Irina A. Kurzina⁷

^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7} Tomsk State University, Tomsk, Russia

¹ egshapovalova@yandex.ru

² selikhova.n@mail.ru

³ strix187@yandex.ru

⁴ xenia.caz@yandex.ru

⁵ khrebtova.darya@gmail.com

⁶ sidelnikov.tsu@gmail.com

⁷ kurzina99@mail.ru

Abstract. Extracts of coniferous plants *Juniperus pseudosabina*, *Larix dahurica*, *Taxus cuspidata* were obtained by supercritical fluid extraction method. In the present study, it was found that polyphenols: isoflavonoids and flavonoids, and especially flavonoglycosides, which have P-vitamin activity, constitute the most extensive group of substances in the CO₂ extracts of all three plants. The CO₂ extract of *Taxus cuspidata* can be considered as a promising alternative to *Taxus berry* in the role of a source for the production of individual taxanes, such as paclitaxel and docetaxel. The presence of such groups of compounds as flavanoids, isoflavanoids in the composition of CO₂ extracts increases their potential as sources of biologically active compounds suitable for use as components of biologically active and feed additives with immunomodelling antioxidant properties.

Keywords: supercritical fluid extraction, CO₂ extraction, antibacterial activity, *Juniperus pseudosabina*, *Larix dahurica*, *Taxus cuspidata*

For citation: Shapovalova, E.G., Selikhova, N.Y., Fedorishin, D.A., Kazantseva, K.I., Khrebtova, D.V., Sidelnikov, V.S., Kurzina, I.A. Study of the chemical composition and antibacterial activity of CO₂ extracts of *Juniperus pseudosabina*, *Larix dahurica*, *Taxus cuspidata*. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 33, 129–144. doi: 10.17223/24135542/33/12

Введение

В сверхкритическом состоянии газы проявляют свойства жидкостей с чрезвычайно высокой растворяющей способностью и обладают свойствами газов, что обеспечивает высокий массообменный потенциал [1]. Достаточно часто в качестве экстрагента используют диоксид углерода, который в сверхкритическом состоянии позволяет выделить из растительного сырья достаточно широкий спектр биологически активных веществ (БАВ)

различного химического строения. Очень важно, что экстракцию с использованием сверхкритического диоксида углерода можно проводить при мягких условиях, что позволяет получать достаточно лабильные органические соединения высокой чистоты. Высокая растворяющая способность сверхкритического диоксида углерода дает возможность экстрагировать БАВ с широким диапазоном физико-химических свойств [2]. Также в ряде исследований описан и недостаток диоксида углерода в качестве экстрагента [3], так как CO_2 имеет полярность, сравнимую с жидким пентаном, поэтому он подходит для солиubilизации липофильных соединений, таких как липиды и эфирные масла. Однако такой низкий индекс полярности делает CO_2 малопригодным для экстракции полярных соединений. Для полного извлечения компонентов из растительного сырья практические подходы включают использование полярных сорастворителей.

Сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ) обладает такими преимуществами над другими методами экстракции, как высокие показатели массообменного процесса, высокая селективность выделения отдельных компонентов, высокая степень экстрагирования и высокое качество получаемого продукта [4, 5]. В публикациях описано получение с помощью сверхкритической флюидной экстракции большого количества компонентов. Например, авторами [6] описан метод извлечения длинноцепочечных полиизопrenoидов из растительного сырья. Сверхкритическая экстракция с CO_2 позволяет эффективно извлекать хлорофилл и β -каротин из багульника [7]. Авторами [8] определен жирнокислотный состав масел морошки, полученный методом СКФЭ- CO_2 , с повышенной долей связанных жирных кислот при уменьшении доли свободных кислот и большим содержанием ненасыщенных жирных кислот. В статье [9] описан метод СКФЭ с использованием сверхкритического диоксида углерода с 5 и 10 % этанола в качестве сорастворителя для полного извлечения тилирозида как основного флавоноидного соединения из цветков липы *Tilia L.*

Хвойные растения являются хорошим источником биологически активных веществ, которые проявляют антимикробную, антибактериальную активность. Показано наличие в растении лиственницы Гмелина *Larix gmelinii* представителей флавононов (нарингенин, эриодиктиол), дигидрофлавонолов (дигидрокемпферол, дигидрокверцетин), флавонолов (кемпферол, кверцетин), флаван-3-ола ((+)-катехин), а также продуктов его конденсации – транс-астрингенин-3'-О- β -D-глюкопиранозида (до 25%) и стильбенов (резвератрола, астрингенина), смоляных и жирных кислот [10, 11]. Также известно о мембранопротекторном свойстве сока хвои тиса. Установлены высокая цитотоксичность и отсутствие избирательности по отношению к опухолевым клеткам [12]. Показано, что в водном настое можжевельника содержатся витамин С, витамин Р, хлорофилл А, хлорофилл В, каротин и сумма флавоноидов. Среди флавоноидов найдены нарингенин, дигидрокемпферол, мирицетин, дигидрокверцетин, кемферол, ларицитрин, кверцетин, 3-О-метилкверцетин, сиригетин, изокверцетин, рутин, изорамнетин [13]. В связи с этим целью настоящего исследования являются получение экс-

трактов из хвойных растений можжевельника ложноказацкого *Juniperus pseudosabina*, лиственницы даурской *Larix dahurica*, тиса остроконечного *Taxus cuspidata*, исследование их состава и антибактериальной активности.

Методы

1. Экстракция сверхкритическим CO₂

Обработку растительного сырья проводили с использованием сверхкритической системы флюидной экстракции. Для процесса СКФ-экстракции были подобраны оптимальные параметры: давление углекислого газа 400 бар, температура +55°C в сочетании с добавкой 3,4% этанола в качестве полярного модификатора. Измельченное растительное сырье массой около 5,5 г загружали в однолитровый экстрактор, СКФЭ-CO₂-экстракцию проводили при скорости подачи экстрагента 250 г/мин.

В данных условиях получены СКФ-экстракты хвои трех растений, представляющих научный интерес с точки зрения потенциально возможной биологической активности: тиса остроконечного, можжевельника ложноказацкого и лиственницы даурской.

Для проведения пробоподготовки и определения качественного состава исследуемых образцов использованы следующие реактивы и материалы: ацетонитрил для градиентной хроматографии (Carlo Erba, Франция), 85%-ная муравьиная кислота (PanReac, США), 95%-ный этанол (ООО Константа-ФАРМ, Россия), гексан (хч, АО Экос-1, Россия) деионизованная вода, очищенная с помощью системы Millipore Simplicity® UV, картриджи для твердофазной экстракции HF Bond Elut LRC-C18 (Agilent, USA).

2. ВЭЖХ

Исследование качественного состава проб проводили методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии (ВЭЖХ-МС) с использованием хроматографа Agilent Infinity 1260, совмещенного с квадруполь-времяпролетным масс-спектрометром 6550 Q-TOF (Agilent, США).

Получение водных фракций. К 1 г экстракта добавляли 8 мл дистиллированной воды и 8 мл гексана. Встряхивали в делительной воронке в течение 2 мин, после чего водный слой отделяли, помещали в мерную колбу на 10 мл и доводили объем раствора до метки деионизованной водой. 100 мкл полученного раствора разбавляли в 10 раз 50%-ным водным раствором ацетонитрила.

Получение спиртовых фракций. К 2 г экстракта добавляли 20 мл этанола. Перемешивали в течение 2 мин, после чего весь объем экстракта пропускали через картридж C18, предварительно кондиционированный этиловым спиртом. Пробы высушивали в токе азота и растворяли в ацетонитриле до получения концентрации 100 мг/мл. 100 мкл полученного раствора разбавляли в 10 раз 50%-ным водным раствором ацетонитрила.

Хроматографическое разделение проводили в обращенно-фазовом режиме на колонке PerfectSil Target ODS-3 (5 мкм, 250 × 4,6 мм) в градиентном режиме элюирования. Использован масс-спектрометрический детектор с источником электрораспылительной ионизации в режиме детектирования

положительных и отрицательных ионов. В качестве подвижной фазы А использовали 0,1%-ный раствор муравьиной кислоты в воде, подвижной фазы В – 0,1%-ный раствор муравьиной кислоты в ацетонитриле. Программа градиента: 0,0–2,6 мин – 40% В; 2,6–20,0 мин увеличение 40–100% В; 20,0–24,0 мин – 100% В; 24,0–24,1 мин – уменьшение 100–40% В; 24,1–29,0 мин – 40% В. Температура термостата колонки – $+40 \pm 0,8^{\circ}\text{C}$. Скорость потока – 1 мл/мин. Объем инъекции 25 мкл для образцов лиственницы даурской и можжевельника ложноказацкого и 50 мкл для образца тиса остроконого. Условия ионизации и масс-спектрометрического детектирования приведены в табл. 1.

Таблица 1

Условия ионизации и детектирования

Параметры	Значения	
Режим ионизации	ESI(+)	ESI(–)
Температура источника ионизации (газа), $^{\circ}\text{C}$	250	250
Ток осушающего газа, л/мин	15	15
Давление газа-распылителя, psig	50	50
Температура газа-завесы, $^{\circ}\text{C}$	250	250
Ток газа-завесы, л/мин	12	12
Напряжение на капилляре (VCap), В	4 500	–4 500
Напряжение сопла (Nozzle voltage), В	40	1 800
Диапазон сканирования m/z, Да	от 50 до 1 500	от 50 до 1 500
Время детектирования, мин	от 2,5 до 24,0	от 2,5 до 24,0

Обработку первичных данных, полученных в ходе ВЭЖХ-МС-анализа, проводили с использованием программного обеспечения MassHunter Workstation (Agilent). Идентификацию компонентов фракций проводили с использованием программного обеспечения для обработки и визуализации масс-спектрометрических данных MZmine 3 и открытой базы данных фитохимических веществ и их метаболитов PhytoHub.

3. Антибактериальная активность

Золотистый стафилококк занимает первое место по частоте возникновения вторичной инфекции ран. Этот микроорганизм обычно вызывает инфекции кожи, пневмонию, эндокардит и остеомиелит. Также золотистый стафилококк отличается крайне высокой устойчивостью и приспособляемостью к различным антибактериальным препаратам. *Escherichia coli* (*E. coli*) – это группа грамотрицательных бактерий, которые обитают в кишечнике здоровых людей. Однако некоторые штаммы могут вызывать инфекцию в пищеварительном тракте, мочевыводящих путях и во многих других частях тела. Антибиотики эффективны в лечении инфекций *E.coli* вне пищеварительного тракта и в лечении большинства кишечных инфекций, но они не применяются для лечения кишечных инфекций, вызванных одним штаммом этих бактерий.

Для изучения влияния образцов на грамположительную и грамотрицательную микрофлору в качестве тест-объектов использованы штаммы стафилококка золотистого (*Staphylococcus aureus*) и кишечной палочки (*Escherichia coli*) ATCC 25922 (American Type Culture Collection). Определение

антибактериальной активности осуществлялось стандартным луночно-диффузионным методом.

Среды для культивирования тест-объектов готовились согласно рекомендациям производителя. На каждую чашку Петри с 15 мл соответствующей плотной питательной среды осуществлялся посев штамма *S. aureus* или *E. coli* методом газона из чистой культуры. Затем в центре чашки с помощью стерильного пробочного сверла делалась лунка диаметром 7 мм на всю толщину слоя агара. В лунку вносилось 0,1 мл раствора образца. После инкубации измерялась зона подавления роста бактерий с точностью до 0,1 мм. Чем больше зона ингибирования роста бактерий, тем выше антибактериальная активность образца. Зоной ингибиции роста бактерий считалась зона полного подавления роста колоний. Однако при этом игнорировались единичные и очень мелкие колонии бактерий в зоне подавления.

Результаты

Результаты, полученные в ходе исследования методом ВЭЖХ-МС, показывают, что исследованные фракции СКФ-экстрактов содержат большое количество компонентов и значительно отличаются по составу. На рис. 1–3 представлены хроматограммы водорастворимых фракций, на рис. 4–6 – спирторастворимых.

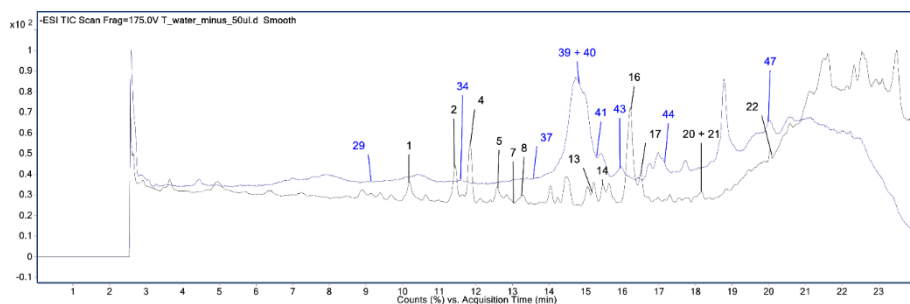


Рис. 1. Наложение хроматограмм водорастворимой части СКФ-экстракта тиса остроконечного: ESI(–) – чёрный цвет, ESI(+) – синий цвет

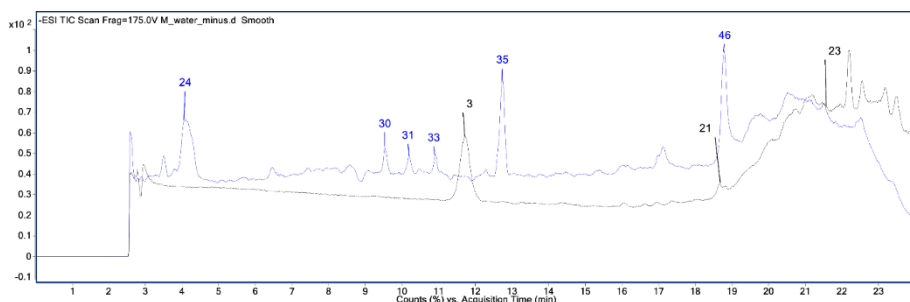


Рис. 2. Наложение хроматограмм водорастворимой части СКФ-экстракта можжевельника ложноказацкого: ESI(–) – чёрный цвет, ESI(+) – синий цвет

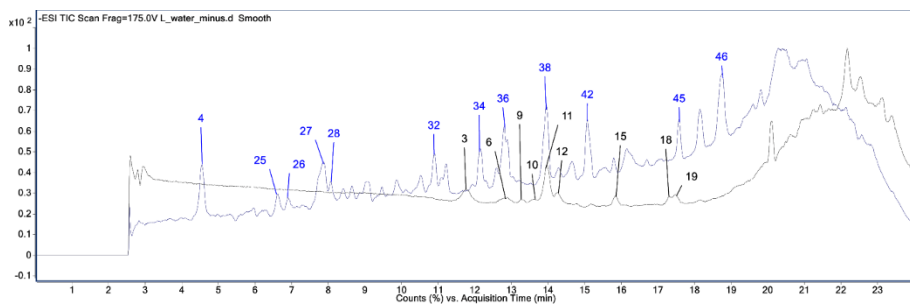


Рис. 3. Наложение хроматограмм водорастворимой части СКФ-экстракта лиственницы даурской: ESI(-) – черный цвет, ESI(+) – синий цвет

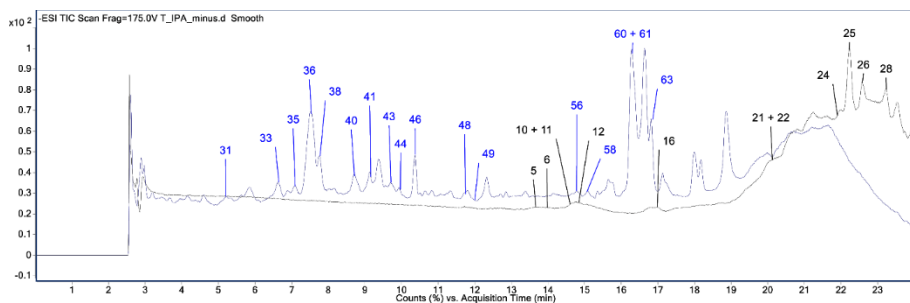


Рис.4. Наложение хроматограмм спирторастворимой части СКФ-экстракта тиса остроколючего: ESI(-) – черный цвет, ESI(+) – синий цвет

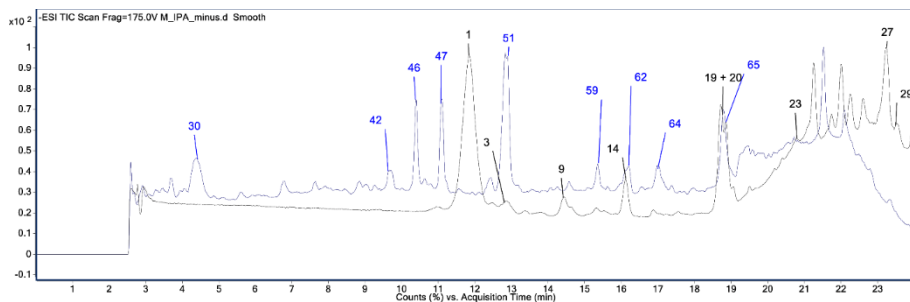


Рис. 5. Наложение хроматограмм спирторастворимой части СКФ-экстракта можжевельника ложноказацкого: ESI(-) – черный цвет, ESI(+) – синий цвет

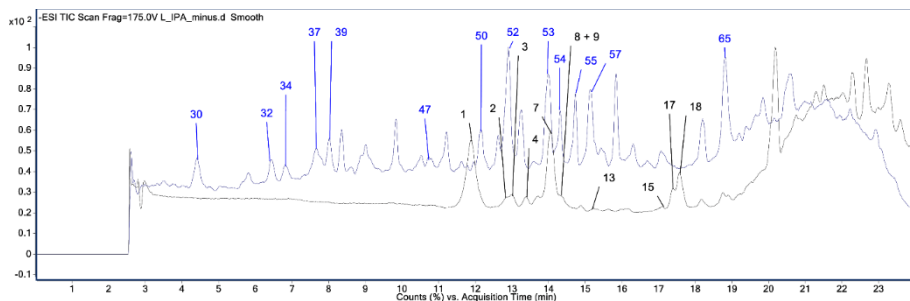


Рис. 6. Наложение хроматограмм спирторастворимой части СКФ-экстракта лиственницы даурской: ESI(-) – черный цвет, ESI(+) – синий цвет

Отмечено, что большое количество соединений, входящих в состав исследованных образцов, детектируется в режиме положительной ионизации. При обработке полученных результатов также ориентировались на данные о составе экстрактов, полученных другими методами, приведенные в ряде научных статей [14–19). Перечень соединений, обнаруженных в различных фракциях исследуемых СКФ-экстрактов, приведен в сводных табл. 2, 3.

Таблица 2

Соединения, обнаруженные в водорастворимой части СКФ-экстрактов

№	RT, мин	ESI	m/z, Да	Предполагаемые соединения	Предполагаемая брутто-формула	<i>Taxus cuspidata</i>	<i>Juniperus pseudo- sabina</i>	<i>Larix dahurica</i>
1	10,21	–	908,13	Hydroxychlorophyll isomer	C ₅₅ H ₇₁ MgN ₄ O	+		
2	11,66	–	635,11	Kaempferol acetyl-galactoside rhamnoside	C ₂₉ H ₃₂ O ₁₆	+		
3	11,73	–	417,12	Syringaresinol	C ₂₂ H ₂₆ O ₈		+	+
4	11,86	–	908,13	Hydroxychlorophyll isomer	C ₅₅ H ₇₁ MgN ₄ O	+		
5	12,59	–	625,15	Myricetin rutinoside	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₇	+		
6	12,80	–	317,03	Dihydroxykaempferol	C ₁₅ H ₁₀ O ₈			+
7	12,83	–	319,16	Myricetin	C ₁₅ H ₁₀ O ₈	+		
8	13,14	–	481,13	Methyl-epicatechin glucuronide	C ₂₂ H ₂₄ O ₁₂	+		
9	13,25	–	315,13	Isorhamnetin	C ₁₆ H ₁₂ O ₇			+
10	13,62	–	373,12	Hydroxymatairesinol	C ₂₀ H ₂₂ O ₇			+
11	13,98	–	505,15	Quercetin acetylgalactoside	C ₂₃ H ₂₂ O ₁₃			+
12	14,25	–	429,08	Methylapigenin rhamnoside	C ₂₂ H ₂₂ O ₉			+
13	15,21	–	787,11	Patuletin glucosyl-apiosyl- glucoside	C ₃₃ H ₄₀ O ₂₂	+		
14	15,47	–	609,16	Kaempferol diglucoside	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	+		
15	15,84	–	431,10	Apigenin glucoside	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀			+
16	16,13	–	696,16	Cyanidin malonyl-glucosyl- glucoside	C ₂₄ H ₂₃ O ₁₄	+		
17	16,22	–	711,14	Quercetin malonyl diglucoside	C ₃₀ H ₃₂ O ₂₀	+		
18	17,31	–	447,19	Kaempferol glucopyranoside	C ₂₁ H ₁₉ O ₁₁			+
19	17,49	–	299,14	Sativanone	C ₁₇ H ₁₆ O ₅			+
20	18,16	–	447,19	Hydroxyluteolin rhamnoside	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	+		
21	18,18	–	301,00	Methoxy- trihydroxyisoflavanone	C ₁₆ H ₁₄ O ₆	+	+	
22	20,56	–	301,00	Pentahydroxyisoflavone	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	+		
23	21,96	–	305,15	Epigallocatechin	C ₁₅ H ₁₄ O ₇		+	
24	4,14	+	207,11	Dihydroxyphenyl Valerolactone	C ₁₁ H ₁₂ O ₄		+	+
25	6,64	+	301,12	Methoxy Trihydroxyisoflavanone	C ₁₆ H ₁₄ O ₆			+
26	6,93	+	345,25	Cirsilineol	C ₁₈ H ₁₆ O ₇			+
27	7,84	+	287,21	Luteolin	C ₁₅ H ₁₀ O			+
28	8,09	+	345,25	Anhydro-secoisolariciresinol	C ₂₀ H ₂₄ O ₅			+
29	9,10	+	303,10	Methoxy - trihydroxyisoflavanone	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	+		
30	9,53	+	475,13	Acetylgenistine	C ₂₃ H ₂₂ O ₁₁		+	
31	10,19	+	399,16	Sinapoylquinic acid	C ₁₈ H ₂₂ O ₁₀		+	
32	10,88	+	333,22	Glucogallin	C ₁₃ H ₁₆ O ₁₀			+
33	10,98	+	459,22	Acetylaidzin	C ₂₃ H ₂₂ O ₁₀		+	
34	11,70	+	301,23	Hydroxymelanettin	C ₁₆ H ₁₂ O ₆	+		+
35	12,73	+	303,24	Methoxy trihydroxyisoflavanone	C ₁₆ H ₁₄ O ₆		+	

Окончание табл. 2

№	RT, мин	ESI	m/z, Да	Предполагаемые соединения	Предполагаемая брутто-формула	<i>Taxus cuspidata</i>	<i>Juniperus pseudo- sabina</i>	<i>Larix dahurica</i>
36	12,78	+	301,28	Kaempferide	C ₁₆ H ₁₂ O ₆			+
37	13,54	+	581,17	Kaempferol xylosyl-glucoside	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₅	+		
38	13,98	+	597,41	Eriocitrin	C ₂₇ H ₃₂ O ₁₅			+
39	14,67	+	625,31	Isorhamnetin glucoside rhamnosid	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₆	+		
40	14,68	+	459,25	Acetylaidzin	C ₂₃ H ₂₂ O ₁₀	+		
41	14,82	+	321,20	Methylepigallocatechin	C ₁₆ H ₁₆ O ₇	+		
42	15,08	+	271,25	Hydroxydaidzein	C ₁₅ H ₁₀ O ₅			+
43	15,94	+	285,34	Hydroxymelanettin	C ₁₆ H ₁₂ O ₆	+		
44	17,27	+	287,16	Dihydrobiochanin A	C ₁₆ H ₁₄ O ₅	+		
45	17,56	+	609,36	Methylquercetin dirhamnoside	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₅			+
46	18,76	+	827,47	Phosphatidylinositol	C ₄₃ H ₇₂ O ₁₃ P		+	+
47	20,03	+	473,44	Methylepigallocatechin gallate	C ₂₃ H ₂₀ O ₁₁	+		

Таблица 3

Соединения, обнаруженные в водорастворимой части СКФ экстрактов

№	RT, мин	ESI	m/z, Да	Предполагаемые соединения	Предполагаемая брутто-формула	<i>Taxus cuspidata</i>	<i>Juniperus pseudo- sabina</i>	<i>Larix dahurica</i>
1	11,74	-	417,12	Syringaresinol	C ₂₂ H ₂₆ O ₈		+	+
2	12,64	-	431,10	Apigenin glucoside	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₄			+
3	12,77	-	317,03	Dihydroxykaempferol	C ₁₅ H ₁₀ O ₈		+	+
4	13,22	-	315,05	Isorhamnetin	C ₁₆ H ₁₂ O ₇			+
5	13,68	-	579,02	Isorhoifolin	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄	+		
6	14,00	-	609,11	Xylosyl-glucuronide	C ₂₆ H ₂₆ O ₁₇	+		
7	14,09	-	811,39	Rhamnetin acetyl-dirhamnosyl galactoside	C ₃₆ H ₄₄ O ₂₁			+
8	14,20	-	431,10	Flavonoid glucoside	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₄			+
9	14,25	-	299,06	Chrysoeriol	C ₁₆ H ₁₂ O ₆		+	+
10	14,51	-	696,16	Cyanidin (malonyl-glucosyl- glucoside)	C ₃₀ H ₃₃ O ₁₉	+		
11	14,58	-	317,03	Dihydroxykaempferol	C ₁₅ H ₁₀ O ₈	+		
12	14,78	-	711,17	Quercetin malonyldigluconide	C ₃₀ H ₃₂ O ₂₀	+		
13	15,13	-	431,10	Flavonoid glucoside	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₄			+
14	16,10	-	481,10	Hydroxydelphinidin glucoside	C ₂₁ H ₂₁ O ₁₃		+	
15	17,25	-	447,08	Kaempferol glucopyranoside	C ₂₁ H ₁₉ O ₁₁			+
16	17,28	-	447,19	Hydroxyluteolin rhamnoside	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₁	+		
17	17,43	-	447,19	Kaempferol glucopyranoside isomer	C ₂₁ H ₁₉ O ₁₁			+
18	17,56	-	299,14	Sativanone	C ₁₇ H ₁₆ O ₅			+
19	18,68	-	626,31	Delphinidin glucosyl- glucoside	C ₂₇ H ₃₁ O ₁₇		+	
20	18,75	-	300,99	Pentahydroxyisoflavone	C ₁₅ H ₁₀ O ₇		+	
21	20,11	-	301,16	Pentahydroxyisoflavone isomer	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	+		
22	20,36	-	303,02	Methoxy trihydroxy isoflavanone	C ₁₆ H ₁₄ O ₆	+		
23	20,93	-	624,31	Peonidin sophoroside	C ₂₈ H ₃₃ O ₁₆		+	
24	21,98	-	305,19	Epigallocatechin	C ₁₅ H ₁₄ O ₇	+		

Окончание табл. 3

№	RT, мин	ESI	m/z, Да	Предполагаемые соединения	Предполагаемая брутто-формула	<i>Taxus cuspidata</i>	<i>Juniperus pseudo- sabina</i>	<i>Larix dahurica</i>
25	22,04	—	431,23	Apigenin glucoside	C ₂₁ H ₂₆ O ₁₀	+		
26	22,73	—	441,08	Catechin gallate	C ₂₂ H ₁₈ O ₁₀	+		
27	23,15	—	506,27	Delphinidin acetyl-glucoside	C ₂₃ H ₂₃ O ₁₃		+	
28	23,17	—	593,29	Apigenin diglucoside	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₄	+		
29	23,32	—	310,26	Cyanidin diglucoside	C ₂₇ H ₃₁ O ₁₆		+	
30	4,38	+	207,11	Dihydroxyphenyl valerolactone	C ₁₁ H ₁₂ O ₄		+	+
31	5,21	+	712,39	Cyanidin malonyl- glucuronosylglucoside	C ₃₀ H ₃₁ O ₂₀	+		
32	6,45	+	301,12	Methoxy trihydroxyisoflavanone	C ₁₆ H ₁₄ O ₆			+
33	6,50	+	475,25	Acetylgenistin	C ₂₃ H ₂₂ O ₁₁	+		
34	6,78	+	345,25	Cirsilineol	C ₁₈ H ₁₆ O ₇			+
35	7,27	+	579,29	Isorhoifolin	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₄	+		
36	7,46	+	682,38	Tetracetoxy(methylaminophen- yl)propionyloxy taxadiene	C ₃₈ H ₅₁ NO ₁₀	+		
37	7,65	+	287,21	Luteolin	C ₁₅ H ₁₀ O			+
38	7,76	+	696,40	Taxagifine	C ₃₇ H ₄₄ O ₁₃	+		
39	7,93	+	345,25	Anhydro-secoisolaricresinol	C ₂₀ H ₂₄ O ₅			+
40	8,70	+	554,31	10-Deacetylbaecatin	C ₂₉ H ₃₆ O ₁₀	+		
41	9,07	+	291,21	Epicatechin	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	+		
42	9,58	+	475,13	Acetylgenistine	C ₂₃ H ₂₂ O ₁₁		+	
43	9,78	+	757,34	Kaempferol glucosyl- rhamnosyl-galactosid	C ₃₃ H ₄₀ O ₂₀	+		
44	10,08	+	303,10	Methoxy trihydroxyisoflavanone	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	+		
45	10,19	+	399,16	Sinapoylquinic acid	C ₁₈ H ₂₂ O ₁₀		+	
46	10,23	+	459,25	Acetylaidzin	C ₂₃ H ₂₂ O ₁₀	+	+	
47	10,72	+	333,22	Glucogallin	C ₁₃ H ₁₆ O ₁₀			+
48	11,69	+	832,37	Cephalomannine	C ₄₅ H ₅₃ NO ₁₄	+		
49	12,01	+	854,36	Taxol	C ₄₇ H ₅₁ NO ₁₄	+		
50	12,12	+	301,28	Hydroxymelanettin	C ₁₆ H ₁₂ O ₆			+
51	12,84	+	303,24	Methoxy trihydroxyisoflavanone	C ₁₆ H ₁₄ O ₆		+	
52	12,86	+	301,28	Kaempferide	C ₁₆ H ₁₂ O ₆			+
53	13,98	+	597,41	Eriocitrin	C ₂₇ H ₃₂ O ₁₅			+
54	14,28	+	317,22	Methylquercetin	C ₁₆ H ₁₂ O ₇			+
55	14,72	+	363,26	Secoisolaricresinol	C ₂₀ H ₂₆ O ₆			+
56	14,80	+	321,15	Methylepigallocatechin	C ₁₆ H ₁₆ O ₇	+		
57	15,08	+	271,25	Hydroxydaidzein	C ₁₅ H ₁₀ O ₅			+
58	15,16	+	581,16	Kaempferol xylosyl-glucoside	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₅	+		
59	15,31	+	301,22	Sativanone	C ₁₇ H ₁₆ O ₅		+	
60	16,12	+	625,34	Isorhamnetin glucoside rhamnoside	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₆	+		
61	16,14	+	481,24	Methyl epicatechin glucuronide	C ₂₂ H ₂₄ O ₁₂	+		
62	16,17	+	405,14	Oleoside methylester	C ₁₇ H ₂₄ O ₁₁		+	
63	16,82	+	747,32	Epigallocatechin-epicatechin- gallate ester	C ₃₇ H ₃₀ O ₁₇	+		
64	17,01	+	447,14	Apigenin glucuronide	C ₂₁ H ₁₈ O ₁₁		+	
65	18,79	+	827,47	Phosphatidylinositol	C ₄₃ H ₇₂ O ₁₃ P		+	+

С использованием метода ВЭЖХ-МС в составе исследуемых образцов экстрактов, полученных методом сверхкритической экстракции, обнаружено большое количество органических веществ, потенциально имеющих высокую ценность. Вследствие высокой экстрагирующей способности метода СКФЭ во всех исследованных экстрактах обнаружены как вещества, растворимые в воде, так и вещества, растворимые в этаноле.

Установлено, что в составе СКФ-экстрактов всех трех растений наиболее обширную группу веществ составляют полифенолы [20, 21]: изофлавоноиды и флавоноиды, а в особенности флавоногликозиды, обладающие Р-витаминной активностью.

Экстракт лиственницы даурской содержит большее разнообразие флавоноидов как во фракции, рекстрагированной водой, так и в спиртовой фракции. Следует предполагать, что метод СКФ-экстракции может быть предложен для эффективного извлечения большого количества ценных соединений из данного растения.

Извлечение из можжевельника ложноказацкого характеризуется меньшим разнообразием идентифицированных полифенолов. Предположительно, значительная часть СКФ-экстракта можжевельника может представлять собой вещества терпеновой группы, не образующие сигналов на масс-спектрах вследствие неспособности к ионизации под действием электрораспыления.

В составе спиртового раствора экстракта тиса остроконечного обнаружено большое количество флавоноидов, а также специфичные для вида *Taxus* вещества таксанового ряда: паклитаксел (таксол) [22], таксагифин и дезацетилбаккатин [23]. Эти вещества характеризуются крайне высокой токсичностью, особенно в отношении делящихся клеток. Поэтому СКФ-экстракт тиса остроконечного можно применять только после тщательной очистки от таксанов, например после водной рекстракции. С другой стороны, СКФ-экстракт тиса остроконечного можно рассматривать как перспективную альтернативу тису ягодному в роли источника получения индивидуальных таксанов, например паклитаксела и доцетаксела – действующих веществ жизненно важных лекарственных средств для лечения онкологических заболеваний.

Была проведена оценка антибактериальной активности экстрактов. Для исследования взяты образцы водорастворимой части экстрактов можжевельника, лиственницы и тиса с концентрацией 100 мг/мл (табл. 4).

Таблица 4

Образцы, использованные для определения антибактериальной активности

№	Образец	Концентрация, мг/мл
1	<i>Larix gmelinii</i>	100
2	<i>Juniperus pseudosabina</i>	100
3	<i>Taxus cuspidata</i>	100

В качестве отрицательного контроля использовался физиологический раствор. Все представленные на исследование образцы экстрактов проявили незначительную антибактериальную активность в отношении грамотрица-

тельной микрофлоры (*Escherichia coli*) ($p < 0,05$). В отношении грамположительной микрофлоры (*Staphylococcus aureus*) активности не выявлено (отсутствуют зоны подавления). Контрольный образец также не проявил антибактериальной активности. Малый размер зон подавления роста может быть связан с незначительной активностью образцов и высокой устойчивостью тест-объекта (рис. 7).

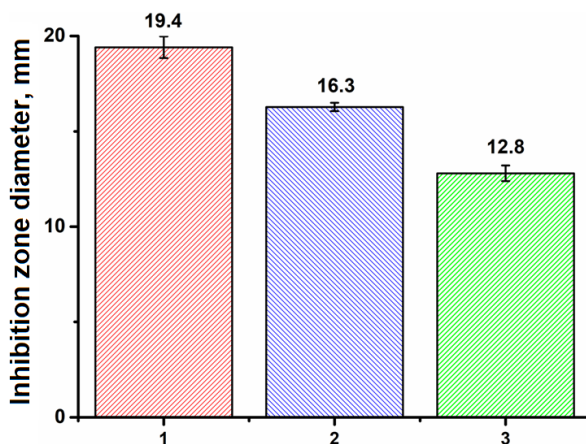


Рис. 7. Уровень антибактериальной активности образцов в отношении грамотрицательной микрофлоры (*E.coli*): 1 – ливственница даурская, 2 – можжевельник, 3 – тис

Резистентность микроорганизмов к антибиотикам постоянно возрастает и меняется в различные годы. Это обуславливает особые требования к выбору антибиотика для проведения рациональной терапии ран и определяет необходимость постоянного мониторинга возбудителей инфекционных заболеваний и уточнения их чувствительности к антибактериальным препаратам.

Выводы

Методом сверхкритической флюидной экстракции получены экстракты *Juniperus pseudosabina*, *Larix dahurica*, *Taxus cuspidata*. Проведено исследование состава методом ВЭЖХ-МС. Установлено, что экстракт ливственницы даурской содержит большее разнообразие флавоноидов как во фракции, рекстрагированной водой, так и в спиртовой фракции. Метод СКФ-экстракции может быть предложен для эффективного извлечения большого количества ценных соединений из данного растения. СКФ-экстракт тиса остроконечного можно рассматривать как перспективную альтернативу тису ягодному в роли источника получения индивидуальных таксанов, например паклитаксела и доцетаксела. Присутствие в составе СКФ-экстрактов таких групп соединений, как флаваноиды, изофлаваноиды, повышает их потенциал как источников биологически активных соединений, пригодных для использования в качестве компонентов биологически активных и кормовых добавок, имеющих иммуномоделирующие антиоксидантные свойства.

Список источников

1. Егоров А.Г., Мазо А.Б., Максудов Р.Н., Тремасов Е.Н., Аляев В.А. Численное моделирование массопереноса при сверхкритической флюидной экстракции // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 9. С. 183–185.
2. Дадашев М.Н., Шелков Е.М., Короткий В.М. Термодинамические аспекты сверхкритической флюидной экстракции // Химия и химическое производство. 2009. № 2. С. 64–67.
3. Diaz-Reinoso B., Moure A., Dominguez H., Parajo J.C. Supercritical CO₂ extraction and purification of compounds with antioxidant activity // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2006. Vol. 54. P. 2441–2469.
4. Aris N.A., Idrus N.F.M., Yian L.N., Idham Z., Syafiq M., Hazwan R., Yunus M.A.C. The Effect of Fluid Flow Rate and Extraction Time in Supercritical Carbon Dioxide // Journal of Advanced Research in Applied Sciences and Engineering Technology. 2019. Vol. 16 (1). P. 26–34.
5. Herrero M., Castro-Puyana M., Mendiola J.A., Ibanez E. Compressed fluids for the extraction of bioactive compounds // Trends in Analytical Chemistry. 2013. Vol. 43. P. 67–83.
6. Jozwiak A., Brzozowski R., Bujnowski Z., Chojnacki T., Swiezewska E. Application of supercritical CO₂ for extraction of polyisoprenoid alcohols and their esters from plant tissues // Journal of Lipid Research. 2013. Vol. 54. P. 2023–2028.
7. Попова А.С. Исследование метода сверхкритической флюидной экстракции для выделения биологически активных веществ багульника // Достижения вузовской науки: Химические науки. 2015. № 17. С. 132–141.
8. Ивахнов А.Д., Садкова К.С., Собашникова А.С., Скребец Т.Э., Богданов М.В. Получение масла из ягод морошки экстракцией сверхкритическим диоксидом углерода // Химия растительного сырья. 2019. № 2. С. 91–97.
9. Pieczykolan A., Pietrzak W., Rój E., Nowak R. Effects of Supercritical Carbon Dioxide Extraction (SC-CO₂) on the content of tiliroside in the extracts from Tilia L. flowers // Open Chemistry. 2019. Vol. 17. P. 302–312.
10. Макаренко С.П., Шмаков В.Н., Коненкина Т.А., Дударева Л.В., Константинов Ю.М. Жирнокислотный состав липидов каллусов двух видов лиственницы (*Larix gmelinii* и *Larix sibirica*) // Химия растительного сырья. 2014. № 2. С. 121–127.
11. Неверова Н.А., Медведева Е.Н., Левчук А.А., Бабкин В.А. Исследование камеди лиственницы Гмелина (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.) // Химия растительного сырья. 2017. № 2. С. 137–141.
12. Бушмелева К.Н., Теренжев Д.А., Шаронова Н.Л., Белов Т.Г., Любина А.П. Биологическая активность соков хвои некоторых растений порядка Сосновые (Pinales) // Бюллетень ГНБС. 2021. № 141. С. 64–70.
13. Матвеев Е.В., Алёшина Е.Н., Величко Н.А. Состав настоев древесной зелени можжевельника сибирского // Вестник КрасГАУ. 2013. № 7. С. 257–259.
14. Lisa M., Holčapek M., Řezanka T., Kabátovác N. High-performance liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry and gas chromatography–flame ionization detection characterization of Δ^5 -polyenoic fatty acids in triacylglycerols from conifer seed oils // Journal of Chromatography A. 2007. Vol. 1146. P. 67–77.
15. Fu T., Elie N., Brunelle A. Radial distribution of wood extractives in European larch *Larix decidua* by TOF-SIMS imaging // Phytochemistry. 2018. Vol. 150. P. 31–39.
16. Faggian M., Bernabè G., Ferrari S., Francescato S., Baratto G., Castagliuolo I., Dall'Acqua S., Peron G. Polyphenol-Rich *Larix decidua* Bark Extract with Antimicrobial Activity against Respiratory-Tract Pathogens: A Novel Bioactive Ingredient with Potential Pharmaceutical and Nutraceutical Applications // Antibiotics. 2021. Vol. 10 (7). Art. 579.
17. Baldan V., Sut S., Faggian M., Dalla Gassa E., Ferrari S., De Nadai G., Francescato S., Baratto G., Dall'Acqua S. *Larix decidua* Bark as a Source of Phytoconstituents: An LC-MS Study // Molecules. 2017. Vol. 22. Art. 1974.

18. Yang L.X. Allelopathic potential of root exudates of larch (*Larix gmelini*) on Manchurian walnut (*Juglans mandshurica*) // *Allelopathy Journal*. 2007. Vol. 20. P. 127–134.
19. Voronin K.S., Fenin A.A., Zhevlakova A.K., Zavadskii S.P., Selivanova I.A. Polyphenolic Profile of Larch Knotwood // *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 2021. Vol. 55. P. 781–786.
20. Tang J., Dunshea F.R., Suleria H.A.R. LC-ESI-QTOF/MS Characterization of Phenolic Compounds from Medicinal Plants (Hops and Juniper Berries) and Their Antioxidant Activity // *Foods*. 2019. Vol. 9 (1). doi: 10.3390/foods9010007
21. Tavares L., McDougall G.J., Fortalezas S., Stewart D., Ferreira R.B.; Santos C.N. The neuroprotective potential of phenolic-enriched fractions from four juniperus species found in Portugal // *Food Chemistry*. 2012. Vol. 135. P. 562–570.
22. Madhusudanan K.P., Chattopadhyay S.K., Tripathi V.K., Sashidhara K.V., Kukreja A.K., Jain S.P. LC-ESI-MS analysis of taxoids from the bark of *Taxus wallichiana* // *Biomedical Chromatography*. 2002. Vol. 16 (5). P. 343–355.
23. Shirshekanb M., Rezadoost H., Javanbakht M., Ghassempour A. The Combination Process for Preparative Separation and Purification of Paclitaxel and 10-Deacetylbaccatin III Using Diaion® Hp-20 Followed by Hydrophilic Interaction Based Solid Phase Extraction // *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*. 2014. Vol. 16. P. 1396–1404

References

1. Egorov A.G.; Mazo A.B.; Maksudov R.N.; Tremasov E.N.; Alev V. A. Numerical modeling of mass transfer using a cryptographic system Numerical modeling of mass transfer during extraction with a supercritical liquid. *Bulletin of the Kazan Technological University*. 2010, No. 9, 183–185.
2. Dadashev M.N.; Shelkov E.M.; In Short.M. Thermodynamic aspects of supercritical fluid extraction [thermodynamic aspects of supercritical fluid]. *Chemistry and chemical production*. 2009, 2, 64–67.
3. Diaz-Reynoso B., Moore A., Dominguez H., Parajo J. Supercritical CO₂ extraction and purification of compounds with antioxidant activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2006, 54, 2441–2469.
4. Aris, N.A.; Idrus, N.F.M.; Ian, L.N.; Idham, Z.; Syafik, M.; Hazvan, R.; Yunus, M.A.S. Influence of liquid flow velocity and extraction time in supercritical carbon dioxide. *Journal of Advanced Research in Applied Sciences and Engineering Technologies*. 2019, 16(1), 26–34.
5. Herrero, M.; Castro-Puyana, M.; Mendiola, J.A.; Ibanez, E. Compressed liquids for the extraction of biologically active compounds. *Trends in analytical chemistry*. 2013, 43, 67–83.
6. Jozwiak, A.; Brzozowski, R.; Buinowski, Z.; Hojnacki, T.; Swiss, E. The use of supercritical CO₂ for the extraction of polyisoprenoid alcohols and their esters from plant tissues. *Journal of Lipid Research*. 2013, 54, 2023–2028.
7. Popova A.S. Investigation of the method of supercritical fluid extraction for the isolation of biologically active substances of bagulica [study of supercritical extraction of liquid for the isolation of biologically active substances of bagulica]. *Achievements of University Science: Chemical Sciences*. 2015, 17, 132–141.
8. Ivakhnov A.D.; K Sadkova.S.; Sobashnikova A.S.; Skrebets T.E.; Bogdanov M.V. Obtaining oil from cloudbberries by extraction with supercritical carbon dioxide [obtaining oil from cloudbberries by extraction with supercritical carbon dioxide]. *Chemistry of Vegetable Raw Materials*. 2019, 2, 91–97.
9. Pechikolan, A.; Pietshak, V.; Roy, E.; Novak, R. The effect of supercritical extraction with carbon dioxide (SC-CO₂) on the content of tiliroside in extracts from *Tilia L.* flowers. *Open Chemistry*. 2019, 17, 302–312.
10. Makarenko S.P.; Shemakov V.N.; Konenkina T.A.; Dudareva L.V.; Konstantinov V.M. Fatty acid composition of lipids in the calluses of two species (*Larix gmelinii*, *Gmelinia*

- larch, Siberian larch) [Electronic resource species of larch (*Larix gmelinii* and *Larix sibirica*). *Chemistry of Vegetable Raw Materials*. 2014, 2, 121–127.
11. Novikova N.A., Shvedova E.N., Levchuk A.A., Babkin V.A. Study of stony foliage of Gmelin (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.) [Study of gum larch Gmelin (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.)]. *Chemistry of Public Administration*. 2017, 2, 137–141.
 12. Bumeleva K.N., Terenzhev D.A., Sharonov N.L., Belov T.G., Lyubina A.P. Biological activity of a juicer of some plant origin. Biological activity of juices from the needles of some plants of the order Pine (Pinales)]. *GNBS Bulletin*. 2021, 141, 64–70.
 13. Matveenko E.V., Alina E.N., Velichko N.A. The composition of the infusion of woody greens of Siberian juniper. *Plant Biology. Bulletin of KrasGAU*. 2013, 7, 257–259.
 14. Lissa, M.; Holchapeka, M.; Rzhazanka, T.; Kabatovac N. High-performance liquid chromatography– mass spectrometry with chemical ionization at atmospheric pressure and gas chromatography –flame ionization to determine the characteristics of $\Delta 5$ -polyene fatty acids in triacylglycerols from coniferous seed oils. *Journal of Chromatography A*. 2007, 1146, 67–77.
 15. Fu T., Eli N., Brunelle A. Radial distribution of extractive substances of European larch *Larix decidua* wood according to TOF-SIMS data. *Phytochemistry*. 2018, 150, 31–39.
 16. Fagian, M.; Bernabe, G.; Ferrari, S.; Francescato, S.; Baratto, G.; Castaluolo, I.; Dall'Aqua, S.; Peron, G. Polyphenol-rich decidual larch bark extract with antimicrobial activity against respiratory tract pathogens: A new biologically active ingredient with potential applications in pharmaceuticals and nutraceuticals. *Antibiotics*. 2021, 10 (7), 579.
 17. Baldan V., Sut S., Fagian M., Dalla Gassa E., Ferrari S., De Naday G., Francescato S., Baratto G., Dall'Aqua S. Bark of deciduous trees as a source of phytocomponents: a study by the LC-MS method. *Molecules*. 2017, 22, 1974.
 18. Yang, L.H. Allelopathic potential of root secretions of larch (*Larix gmelini*) on Manchurian walnut (*Juglans mandshurica*). *Journal of Allelopathy*. 2007, 20, 127–134.
 19. Voronin K.S., Fenin A.A., Zhevlakova A.K., Zavadsky S.P., Selivanova I.A. Polyphenolic profile of larch wood. *Journal of Pharmaceutical Chemistry*. 2021, 55, 781–786.
 20. Tang, J.; Danshi, F.R.; Suleria, H.A.R. Characterization of phenolic compounds of medicinal plants (hops and juniper berries) by LC-ESI-QTOF/MS method and their antioxidant activity. *Food products*. 2019, 9(1), 7.
 21. Tavares L., McDougall G.J., Fortalezas S., Stewart D., Ferreira R.B., Santos K.N. Neuro-protective potential of phenol-enriched fractions of four juniper species native to Portugal. *Food Chemistry*. 2012, 135, 562–570.
 22. Madhusudan, K.P.; Chattopadhyay, S.K.; Tripathi, V.K.; Sashidhara, K.V.; Kukreja, A.K.; Jain, S.P. LC-ESI-MS analysis of taxoids from the bark of *Taxus wallichiana*. *Biomedical Chromatography*, 2002, 16(5), 343–355.
 23. Shirshekanb, M.; Rezaadust, H.; Javanbakht, M.; Ghassempour, A. Combined method of preparative separation and purification of paclitaxel and 10-deacetylbaccatin III using Diaion ® Hp-20 followed by solid-phase extraction based on hydrophilic interaction. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 2014, 16, 1396–1404

Сведения об авторах:

Шапавалова Елена Григорьевна – кандидат технических наук, старший преподаватель

Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: egshapovalova@yandex.ru

Селихова Наталья Юрьевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: selikhova.n@mail.ru

Федоришин Дмитрий Александрович – ассистент Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: strich187@yandex.ru

Казанцева Ксения Игоревна – лаборант Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: xenia.caz@yandex.ru

Хребтова Дарья Владимировна – младший научный сотрудник Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: khrebtova.darya@gmail.com

Сидельников Владимир Сергеевич – заведующий лабораторией Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: sidelnikov.tsu@gmail.com

Курзина Ирина Александровна – доктор физико-математических наук, доцент, заведующая кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kurzina99@mail.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Shapovalova Elena G. – Candidate of Technical Sciences, Senior Lecturer, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: egshapovalova@yandex.ru

Selikhova Natalia Yu. – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: selikhova.n@mail.ru

Fedorishin Dmitriy A. – Assistant, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: strix187@yandex.ru

Kazantseva Ksenia I. – Laboratory Assistant, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: xenia.caz@yandex.ru

Khrebtova Daria V. – Junior Research Assistant, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: darya@gmail.com

Sidelnikov Vladimir S. – Head of the Laboratory, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: sidelnikov.tsu@gmail.com

Kurzina Irina A. – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Natural Compounds, Pharmaceutical and Medicinal Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kurzina99@mail.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 26.01.2024; принята к публикации 16.04.2024

The article was submitted 26.01.2024; accepted for publication 16.04.2024