

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVIII

№ 7

Москва
2024

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

Рецензент:
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

У78 **Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXXVIII,
№ 7 (286). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2024. – 136 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XX Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «UCChT-2024», XXXVIII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2024», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

Содержание

Технология органических веществ

Бондаренко Е.С., Бейлина Н.Ю., Вержичинская С.В.

Прогнозирование свойств сырьевых и композиционных углеродных материалов7

Гольфарб-Абрамов В.О., Казеннова А.В., Серова О.А., Бормотов Н.И., Шишкина Л.Н.,
Никитина П.А.

**2-(2-Арилэтил)имидазолы: синтез, прототропная таутомерия, оценка цитотоксичности
и вирусингибирующей активности в отношении ортопоксвирусов12**

Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Горбунов М.А., Кислова П.К.

**Каталитические комплексы системы окисления алкилароматических углеводородов
кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта17**

Абдурахимова В.А., Горлов А.С., Иванова А.Н., Шишанов М.В.

Исследование процесса термостабилизации полиакрилонитрильного волокна22

Ибатов Я.А., Качаева А.С., Горбунова С.А., Воронов М.С.

**Исследование алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла
этиленгликолем27**

Шишанов М.В., Лучкин М.С., Касаткин М.А., Гильмханова М.И., Муравьева К.А.

Пути интенсификации процесса коксования каменных углей30

Кулинич Е.М., Басанова Е.И., Серова О.А., Бормотов Н.И., Мазурков О.Ю., Шишкина Л.Н.,
Никитина П.А.

**Синтез и оценка антиортопоксвирусной активности гетероциклических аналогов
халкона на основе 3-формилхроменов35**

Шишанов М.В., Бухаркина Т.В., Лучкин М.С., Морозов А.А., Волкова О.Н.

Применение рамановской спектроскопии для экспресс-анализа качества кокса40

Лучкин М.С., Шишанов М.В., Бухаркина Т.В., Голубков А.К.

**Применение показателя твердости для оценки физико-механических характеристик
углерод-углеродного композита43**

Макарова М.В., Баскакова А.В., Ким Вадим, Вержичинская С.В., Сеницин С.А.

Реактив Карла Фишера для нефти и нефтепродуктов46

Шишанов М.В., Мезрин И.С., Божко А.Ю., Евтюгин А.С., Шамонская В.М.

**Влияние кремнийорганических лаков на качество углеродного волокна на основе
гидратцеллюлозы50**

Хохлова Е.А., Басанова Е.И., Серова О.А., Бормотов Н.И., Скарнович М.О., Шишкина Л.Н.,
Никитина П.А.

**Синтез бензамидов, оценка их цитотоксичности и противовирусной активности в
отношении вируса осповакцины в культуре клеток Vero53**

Язева А.В., Басанова Е.И., Серова О.А., Шишкина Л.Н., Бормотов Н.И., Никитина П.А. Синтез имидазолов, обладающих потенциальной биологической активностью в отношении ортопоксвирусов	57
Алемасова О.С., Варламова Е.В., Староверов Д.В. Сравнительное исследование методик гликозидирования спиртов по Фишеру	62
Коробова П.А., Карева Е.Е., Староверов Д.В. Синтез амидоаминов на основе метиловых эфиров жирных кислот в присутствии ионной жидкости	65

Технология химико-фармацевтических средств

Казакова Е.С., Бейгуленко Д.В., Беляева А.Ю., Ковшова Т.С., Ермоленко Ю.В. Разработка нового подхода к конъюгации куркумина с низкомолекулярной гиалуроновой кислотой.....	69
Черенкова С.А., Антонова М.М., Ермоленко Ю.В., Гельперина С.Э. Получение наноразмерных носителей лекарственных веществ на основе полиэлектrolитных комплексов олеилгиалуронана с протамином	74
Юрьев Д.Ю., Ермолин Д.В., Уласевич С.А., Ткаченко С.В., Ощепков М.С. Новые производные 1,8-нафталимида как инструмент для визуализации микрокальцинозов.....	78
Судакова И.А., Санков А.Д., Марцынкевич А.М., Захарычев В.В. Определение влияния ингибиторов с14-деметилазы на стеринный состав дрожжей saccharomyces cerevisiae при помощи сверхвысокоэффективной жидкостной хроматографии с трёхквadrупольным масс-анализатором	81

Технология функциональных материалов для электроники, фотоники и оптики

Ахметшин Э.А., Климкин И.А. Протонное воздействие как метод модифицирования окраски бледноокрашенных ювелирных корундов.....	85
Ахметшин Э.А., Купчий К.И., Федосеев Д.Г., Камынин В.А. Особенности термической обработки природных цирконов	88
Барканов А.Д., Соломатина В.А., Янцевич И.М., Можевитина Е.Н., Аветисов И.Х. Металлическая оснастка для получения высокочистых электролюминесцентных материалов	91
Борисова Е.С., Данилов В.П., Шукшин В.Е., Петрова О.Б., Стрекалов П.В., Рунина К.И., Маякова М.Н. Исследование структуры и оптических свойств твердых растворов системы ZrO₂-Sc₂O₃.....	94

Василенкова А.М., Бутенков Д.А., Петрова О.Б. Исследование структуры оксохлоридных свинцово-теллуридных стёкол методом комбинационного рассеяния света	98
Елисеева А.А., Тиагу Ю.В., Серкина К.С., Степанова И.В. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства натриево-германатных стекол, солегированных висмутом, эрбием и иттербием	101
Ефимов А.А., Лопухин К.В., Стрекалов П.В., Серкина К.С. Осаждение оксида лютеция с использованием различных осадителей	104
Ким К.Г., Потапова К.А., Воронина Е.Н., Зыкова М.П., Можевитина Е.Н., Аветисов И.Х. Исследование растворимости цинка в нестехиометрическом ZnS	107
Князькова О.В., Король А.В., Серкина К.С., Степанова И.В., Рунина К.И. Исследование свойств натриево-германатных стекол, активированных висмутом и тулием.....	109
Михайлов Ю.В., Липатьев А.С., Зиятдинова М.З., Стопкин С.И., Федотов С.С., Липатьева Т.О., Глебов И.С., Сигаев В.Н. Фемтосекундная лазерная запись в спеченных пористых стеклах, допированных ионами самария.....	113
Озерова А.И., Ветчинников М.П., Зиятдинова М.З., Стопкин С.И., Липатьев А.С., Сигаев В.Н. О влиянии температуры отжига на двулучепреломление в оптических кварцевых стеклах.....	116
Спицына Ю.В., Липатьев А.С., Стопкин С.И., Михайлов Ю.В., Федотов С.С., Сигаев В.Н., Глебов И.С. Возможности высокоскоростного и низкоскоростного лазерного термоуплотнения нанопористых стекол	119
Стопкин С.И., Михайлов Ю.В., Липатьев А.С., Федотов С.С., Липатьева Т.О., Глебов И.С., Сигаев В.Н. Высокая величина фазового сдвига двулучепреломления для однослойных структур, записанных в нанопористом стекле фемтосекундными импульсами.....	122
Стрекалов П.В., Андреева М.Ю., Рунина К.И., Петрова О.Б., Маякова М.Н. Люминесцентные гибридные материалы на основе органического люминофора 8-оксихинолята лития и фторидов двухвалентных металлов (Sr^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}).....	125
Терехова А.Б., Бутенков Д.А., Рунина К.И., Петрова О.Б. Исследование структуры свинцово-галлатных стёкол методами колебательной спектроскопии	129
Тиагу Ю.В., Серкина К.С., Степанова И.В., Рунина К.И. Влияние оксида висмута на структурные и физические характеристики натрий-германатных стёкол, солегированных $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	132

Технология органических веществ

УДК

Бондаренко Е.С., Бейлина Н.Ю., Вержичинская С.В.

Прогнозирование свойств сырьевых и композиционных углеродных материалов

Бондаренко Екатерина Сергеевна – студент магистратуры группы МП-22 кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов;

Вержичинская Светлана Владимировна – к.х.н., доцент кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов;

Бейлина Наталия Юрьевна – д.т.н., профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива имени А.Н. Башкирова, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА)

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, д.9

verzhichinskaya.s.v@muctr.ru

Бондаренко Екатерина Сергеевна – студент магистратуры группы МП-22 кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов

В основу работы положены патентные данные получения углерод-углеродных композиционных материалов, которые подвергались статистической обработке. Определено, что основными показателями качества углерод-углеродных композиционных материалов являются прочность, плотность, модуль упругости. Показано, что характер изменения параметров, полученных из разных патентов, укладывается в общую тенденцию. Найдены совпадения полученных зависимостей с литературными. Предложена математическая модель в виде нескольких адекватных уравнений с граничными условиями применимости, обладающая прогнозными свойствами.

Ключевые слова: углерод-углеродные композиционные материалы, прочность, плотность, математическая модель, прогноз

The properties forecasting of raw materials and composite carbon materials

Beilina N.Yu.¹, Bondarenko E.S.², Verzhichinskaya S.V.²

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «MIREA - Russian Technological University»

²Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The work is based on patent data for the production of carbon-carbon composite materials, which were subjected to statistical processing. It is determined that the main quality indicators of carbon-carbon composite materials are strength, density, modulus of elasticity. It is shown that the nature of the change in parameters obtained from different patents fits into the general trend. The coincidences of the obtained dependencies with the literary ones are found. A mathematical model is proposed in the form of several adequate equations with boundary conditions of applicability, which has predictive properties.

Keywords: carbon-carbon composite materials, strength, density, mathematical model, forecast

Введение

При современном развитии программных комплексов обработки большого количества данных востребованными становятся работы, посвященные разработке математической модели поведения системы на основе статистической обработки данных. Такой подход к прогнозированию свойств объектов позволяет избегать трудоемких и затратных экспериментов, в частности, если речь идет о получении углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ).

Очевидно, прогнозирование свойств материала базируется на точном понимании как физических, так и химических процессов, протекающих на каждой стадии производства УУКМ и зависящих как от технологических (температура и давление процесса, цикличность производства и пр.), так и от сырьевых факторов (химические свойства связующего и структурные свойства наполнителя). Ключевыми стадиями их производства можно считать термические этапы, связанные с химическими превращениями связующего вещества в кокс и

последующими его совместными изменениями в присутствии наполнителя.

Обобщая технологические и сырьевые параметры термических стадий – карбонизация, высокотемпературная обработка – возможно выделить несколько основных, составляющих систему качества УУКМ, представленных на рис. 1. Выходные параметры отвечают непосредственно прогнозным свойствам конечного изделия и определяются сырьевыми и технологическими факторами. К ним относятся разные виды прочности, модуля упругости (на сжатие, изгиб, растяжение) и др. Выходной параметр является функцией входных и промежуточных параметров. Входные, являющиеся базовыми, не зависят от других параметров и включают технологические факторы, такие как температура, давление, время, количество связующего, количество циклов рассматриваемых процессов, а также сырьевые, например, групповой состав пека.

Исходные данные для математического моделирования свойств УУКМ, характеризующие

свойства как связующих, так и наполнителей были получены путем анализа патентных данных [1-10].

Несмотря на различное сырье и условия получения УУКМ большинство данных из различных патентов описываются схожими зависимостями. Так, например, данные по выходу летучих веществ в зависимости от температуры размягчения пека, найденные на основании данных патентов [1-10], аппроксимируются общей линейной зависимостью (рис. 2а). То же можно сказать и для данных патентов [1, 2, 5-7, 9-10] зависимости температуры размягчения связующего от доли альфа-фракции в пеке (рис. 2б), данных патентов [8, 10, 13-15] зависимости коксового остатка от температуры размягчения в пека (рис. 3) и

данных патентов [11-12] зависимости плотности от пористости УУКМ (рис. 4).

Детальный анализ сырьевого состава композиций УУКМ показывает, что все связующие, используемые в патентах, имеют базовый состав в виде каменноугольного пека. При этом в анализируемых патентах количество добавок к каменноугольному пеку не превышает 10 % масс. Таким образом, найденные обобщенные зависимости возможно использовать для прогнозирования свойств материалов на основе каменноугольного связующего в случае небольших добавок веществ, влияющих на смачивающие свойства пека и выход коксового остатка из него.

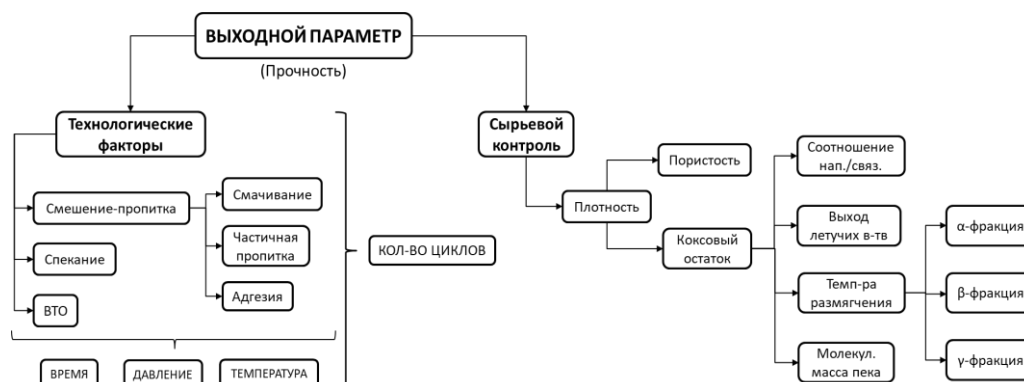


Рис.1. Система показателей качества процесса изготовления УУКМ.

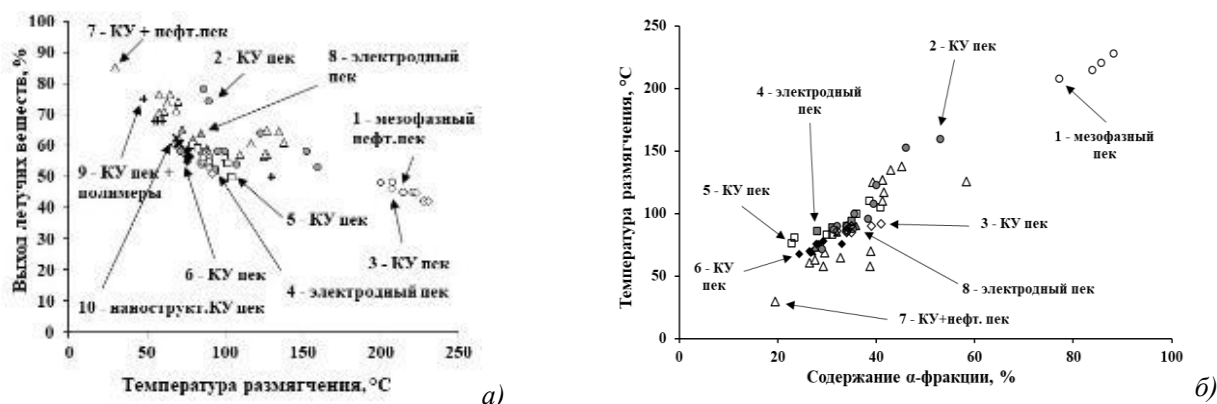


Рис. 2 Зависимости, полученные по патентным данным: а – выход летучих веществ от температуры размягчения пека; б - температура размягчения пека от содержания в нем альфа-фракции; 1 – [3]; 2 – [5]; 3 – [10]; 4 – [1]; 5 – [2]; 6 – [7]; 7 – [9]; 8 – [6]; 9 – [8]; 10 – [4]

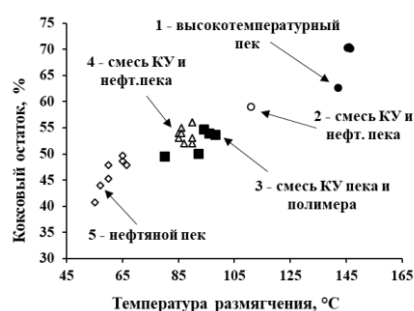


Рис. 3 Зависимость величины коксового остатка от температуры размягчения связующего: 1 – [13]; 2 – [15]; 3 – [8]; 4 – [10]; 5 – [14]

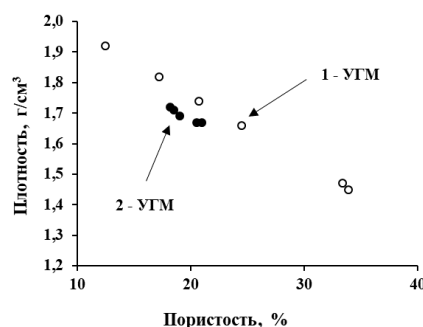


Рис. 4 Зависимость плотности изделия от пористости: 1 – [11]; 2 – [12]

Влияние свойств наполнителей для выходных параметров изделия более существенно. Так, наличие стеклоглерида, углеродной ткани, пироуглерида с добавками бора, карбида кремния [16-19] (рис. 5а) не позволяет использовать зависимость предела прочности при сжатии от плотности изделия в общем массиве данных для коксовых композиций [20-27] (рис. 5б).

Не взирая на то, что при построении математической модели данные патентов [16-19] учитываться не должны, на их основе можно проследить изменение прочности изделия на сжатие (рис. 6), его плотности (рис. 7) и прочности на растяжение (рис. 8) в зависимости от вида наполнителя. Очевидно, различие в прочностных характеристиках, пористости и пр. для волокна, ткани, графита и кокса приводят к повышенным показателям выходных параметров для волокнистых

материалов. Следовательно, для прогнозирования их свойств можно будет воспользоваться вторичными данными для моделирования, связанными только с изменением свойств самого наполнителя, в дополнение к основной модели полученной, например, для коксовых композиций.

В настоящее время в научно-патентной литературе встречаются упрощенные модели, предсказывающие свойства сырья в ограниченном диапазоне данных [28]. Так, на рис. 10 представлена аппроксимация обобщения патентных данных [1, 2, 5-7, 9-10] и линия, полученная по имеющимся в работе [28] зависимостям температуры размягчения от содержания альфа-фракции в пеке. По данным рис. 9 видно, что эти линии лежат близко друг к другу, что позволяет сделать вывод о корректном использовании метода обобщения данных в статистической обработке для прогноза свойств изделия.

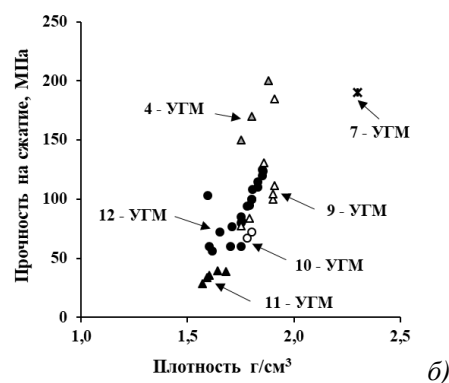
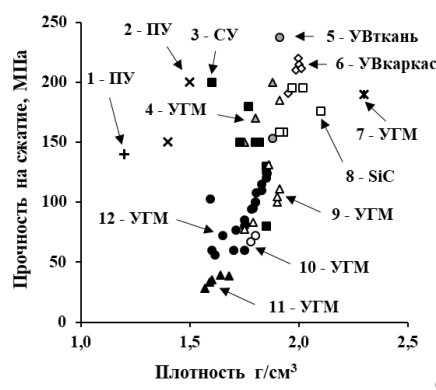


Рис. 5 Зависимость прочности изделия на сжатие от плотности:

а – все патентные данные; б – патенты с коксо-печковой композицией

1 – [18]; 2 – [17]; 3 – [16]; 4 – [22]; 5 – [23]; 6 – [20]; 7 – [19]; 8 – [26]; 9 – [27]; 10 – [21]; 11 – [24]; 12 – [25]

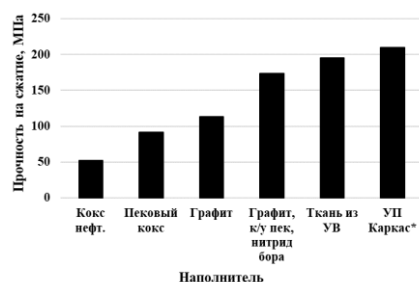


Рис. 6 Прочность изделия при сжатии в зависимости от вида наполнителя.

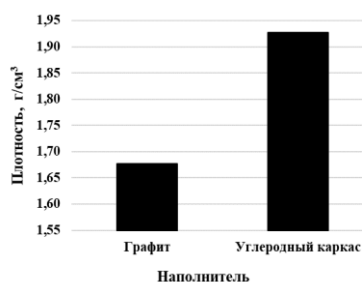


Рис. 7 Плотность изделия в зависимости от вида наполнителя.

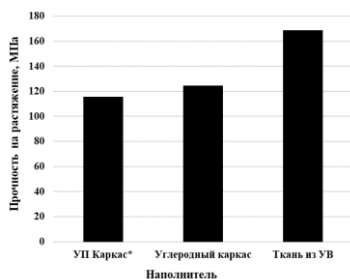


Рис. 8 Прочность изделия при растяжении в зависимости от вида наполнителя.

*УП Каркас – углеродно-полимерный каркас

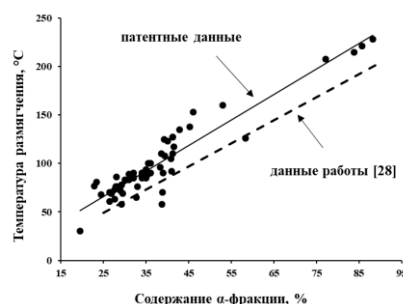


Рис. 9 Зависимость температуры размягчения пека от содержания в нем альфа-фракции.

Заключение

Для сырьевых и композиционных материалов основное влияние на их свойства оказывает групповой состав связующего и вид наполнителя. Важно отметить, что в большинстве случаев патентные данные аппроксимируются по линейному закону, что связано с монотонным характером изменения содержания базовых компонентов в составе пека (групповой состав) и структурных характеристик наполнителя.

Обобщение данных является первым этапом в создании математической модели процесса получения УУКМ и является залогом построения адекватной модели, отвечающей существующим экспериментальным данным. Важным моментом является возможность прогнозирования свойств на основании лишь патентных данных, полученных в разные годы и различными исследователями, что позволяет с большей достоверностью использовать данные единичных патентных исследований.

Список литературы

1. Пат. 2241016 Российская Федерация, МПК C10C. Способ получения пека-связующего для электродных материалов [Текст]/ Андрейков Е.И., Куркин В.В., Пистрова П.Д., Цаур А.Г.; патентообладатели: Федеральное государственное унитарное предприятие «Восточный научно-исследовательский углехимический институт», ОАО «Алтай-кокс». – №2002132059/04; заявл. 28.11.2002; опубл. 27.11.2004
2. Пат. 2582411 Российская Федерация, МПК C10C 1/16. Способ получения связующего для изготовления углеродных материалов и изделий из них [Текст]/ Фризоргер В.К., Пингин В.В., Маракушина Е.Н., Крак М.И.; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр». – №2014147300/05; заявл. 24.11.2014; опубл. 27.04.2016
3. Пат. 2668444 Российская Федерация, МПК C10C 3/02. Способ получения анизотропного нефтяного пека [Текст]/ Мухамедзянова А.А., Хайбуллин А.А., Панов И.И., Ихсанов И.А.; патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет». – № 2017132240; заявл. 14.09.2017; опубл. 01.10.2018 Бюл. № 28.
4. Пат. 2657505 Российская Федерация, МПК C01B 32/158. Способ получения наноструктурированного каменноугольного пека [Текст]/ Бейлина Н.Ю., Догадин Г.С., Липкина Н.В., Петров А.В., Насибулин А.В., Панюшкин А.В., Стариченко Н.С.; патентообладатель Акционерное Общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит». – №2017127202; заявл. 28.07.2017; опубл. 14.06.2018 Бюл. № 17.
5. Пат. 2671354 Российская Федерация, МПК C10C 1/16. Способ получения связующего пека с пониженным содержанием бенз(а)пирена [Текст]/ Фризоргер В.К., Пингин В.В., Маракушина Е.Н., Крак М.И., Андрейков Е.И., Диковинкина Ю.А.; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр». – №2017140383; заявл. 20.11.2017; опубл. 30.10.2018 Бюл. № 31.
6. Пат. 2601766 Российская Федерация, МПК C10C 1/16. Способ получения компаундного электродного пека для изготовления углеродных материалов и изделий из них [Текст]/ Фризоргер В.К., Пингин В.В., Маракушина Е.Н., Гурьев Н.Н., Крак М.И., Лазарев Д.Г., Андрейков Е.И., Диковинкина Ю.А.; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр». – № 2015125267/05; заявл. 25.06.2015; опубл. 10.11.2016 Бюл. № 31.
7. Пат. 2119522 Российская Федерация, МПК C10C 3/04. Способ получения пека-связующего для электродных материалов [Текст]/ Тесаловская Т.М., Карпин Г.М., Андрейков Е.И., Грабовский А.Э., Егоров В.Н., Тверсков А.А., Слепова В.М., Дмитриева Н.С., Мочалов В.В., Аникин Г.Я.; патентообладатель Восточный научно-исследовательский углехимический институт. – №96 96104171; заявл. 04.03.1996.
8. Пат. 2264982 Украина, МПК C01B 31/02. Состав для пропитки углеграфитовых изделий [Текст]/ Уразлина О.Ю., Старовойт А.Г., Гриншпунт А.Г., Малый Е.И.; патентообладатель Открытое акционерное общество «Украинский графит». – №2004116162/15; заявл. 27.05.2004; опубл. 27.11.2005 Бюл. № 33.
9. Пат. 2784231 Российская Федерация, МПК C10G 1/04. Способ получения пека из каменного угля терморастворением в антраценовой фракции [Текст]/ Черкасова Т.Г., Субботин С.П., Папин А.В., Неведров А.В., Солодов В.С., Ветошкина И.С., Васильева Е.В., Макаревич Е.А.; патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева». – № 2021111743, заявл. 26.04.2021; опубл. 23.11.2022 Бюл. № 33.
10. Пат. 2729803 Российская Федерация, МПК C10C 1/16. Способ получения нефтекаменноугольного связующего пека [Текст]/ Пингин В.В., Фризоргер В.К., Маракушина Е.Н., Казанцев М.Е., Гурьев Н.Н., Лазарев Д.Г., Никитенко А.В., Андрейков Е.И., Диковинкина Ю.А., Цаур А.Г.; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр» (RU). – № 2019119334; заявл. 19.06.2019.
11. Пат. 2387106 Российская Федерация, МПК H05B 3/14. Способ получения электронагревательного элемента и электронагревательный элемент [Текст]/ Авдеев В.В., Савченко Д.В., Афанасов И.М., Свиридов А.А., Сорокина Н.Е., Матвеев А.Т., Селезнев А.Н., Годунов И.А., Ионов С.Г.; патентообладатель Институт новых углеродных материалов и технологий (закрытое акционерное общество) (ИНУМиТ(ЗАО)). – №2009106484/09; заявл. 26.02.2009; опубл. 20.04.2010
12. Пат. 2377178 Украина, МПК C01B 31/04. Способ получения графитированных изделий [Текст]/ Кутузов С.В., Уразлина О.Ю., Деркач В.В., Голчанская В.М.; патентообладатель Открытое акционерное общество «Украинский графит». – №2008126556/15; заявл. 30.06.2008; опубл. 27.12.2009 Бюл. № 36.

13. Пат. 2176657 Российская Федерация, МПК C10C 3/04. Способ получения высокотемпературного пека для производства пекового кокса [Текст]/ Тесаловская Т.М., Жилиев Ю.А., Андрейков Е.И., Степанова Л.А., Акулов П.В., Мальков Н.Н.; заявитель и патентообладатель Восточный научно-исследовательский углехимический институт. – №99102941/04; заявл. 15.02.1999; опубл. 10.12.2001 Бюл. № 34.
14. 14Пат. 2145334 Российская Федерация, МПК C10C 1/16. Способ регулирования качества нефтяного пека [Текст]/ Султанов Ф.М., Хайрудинов И.Р., Гаскаров Н.С., Сайфуллин Н.Р., Галиуллин З.С., Имашев Б.У.; заявитель и патентообладатель Институт проблем нефтехимпереработки АН Республики Башкортостан. – № 97102710/04; заявл. 24.02.1997; опубл. 10.02.2000
15. 15Пат. 2744579 Российская Федерация, МПК C10C 1/16. Способ получения связующего пека [Текст]/ Пингин В.В., Фризоргер В.К., Маракушина Е.Н., Казанцев М.Е., Гурьев Н.Н., Лазарев Д.Г., Политик Р.С., Ярош И.А.; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр". – №2020117858; заявл. 01.06.2020; опубл. 11.03.2021 Бюл. № 8.
16. 16Пат. 2135854 Российская Федерация, МПК F16D 69/02. Фрикционный композиционный материал и способ его получения [Текст]/ Бабкин А.М., Дворецкий А.Э., Татарников О.В., Тащилов С.В., Тимофеев А.Н., Ченцов И.Ю.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество Научно-производственное объединение «Композит». – № 98106645/06; заявл. 01.04.1998; опубл. 27.08.1999.
17. 17Пат. 2391118 Российская Федерация, МПК A61L 27/04. Углерод-углеродный композиционный материал [Текст]/ Татаринов В.Ф.; патентообладатель: Татаринов В.Ф. – №2008137112/15; заявл. 17.09.2008; опубл. 10.06.2010 Бюл. № 16.
18. 18Пат. 2422407 Российская Федерация, МПК C04B 35/83. Способ изготовления заготовок из углерод-углеродных композиционных материалов [Текст]/ Василенко М.В., Смирнов Г.Г.; патентообладатели Василенко М.В., Смирнов Г.Г. – №2008136197/03; заявл. 09.09.2008; опубл. 27.06.2011 Бюл. № 18.
19. 19Пат. 2741981 Российская Федерация, МПК C04B 35/532. Способ получения основы для изготовления фрикционного композиционного углерод-карбидокремниевый материала [Текст]/ Кулаков В.В., Панков М.И., Сивурова В.А.; патентообладатель: Публичное акционерное общество «Авиационная корпорация «Рубин». – №2020114422; заявл. 23.04.2020; опубл. 01.02.2021 Бюл. № 4.
20. 20Пат. 2386603 Российская Федерация, МПК C04B 35/52. Теплозащитный эрозионно стойкий углерод-углеродный композиционный материал и способ его получения [Текст]/ Малафеев А.С., Воскресенский Б.А., Гуляйкин А.П., Нечаев И.А., Валеев Р.Р., Краснов Л.Л.; патентообладатель: ОАО «Пермский научно-исследовательский технологический институт». – № 2007139204/02; заявл. 24.10.2007; опубл. 20.04.2010
21. 21Пат. 2256610 Российская Федерация, МПК C01B 31/04. Способ получения высокоплотных мелкозернистых углеграфитовых материалов [Текст]/ Свиридов А.А., Селезнев А.Н., Подкопаев С.А., Гнедин Ю.Ф., Шеррлюбе В.Г., Шеррлюбе В.Г.; патентообладатель: ОАО «Челябинский электродный завод». – 2003116383/15; заявл. 04.06.2003; опубл. 20.07.2005 Бюл. № 20.
22. 22Пат. 2748329 Российская Федерация, МПК C04B 35/532. Способ получения самосмазывающегося материала на основе искусственного мелкозернистого графита [Текст]/ Панков М.И., Кулаков В.В., Лаврухин С.П., Лучкин М.С.; патентообладатель Публичное акционерное общество «Авиационная корпорация «Рубин». – №2020127800; заявл. 20.08.2020; опубл. 24.05.2021 Бюл. № 15.
23. 23Пат. 2568495 Российская Федерация, МПК C01B 31/04. Способ получения углерод-углеродного композиционного материала на основе углеродного волокнистого наполнителя и углеродной матрицы [Текст]/ Ярцев Д.В., Колесников С.А., Бамборин М.Ю.; патентообладатель: Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит». – №2014118317/05, заявл. 07.05.2014; опубл. 20.11.2015
24. 24Пат. 1164211 СССР, МПК C01B 31/02. Способ приготовления коксо-пековой композиции для графитовых изделий [Текст]/ Савченко В.П., Вдовин Г.А., Шипков Н.Н., Черных В.А., Виргильев Ю.С. – №3585742/23-26; заявл. 15.03.1983; опубл. 30.06.1985.
25. 25Пат. 2257341 Российская Федерация, МПК C01B 31/04. Способ получения тонкозернистого графита [Текст]/Самойлов В.М., Остронов Б.Г., Бубненко И.А., Костиков В.И.; патентообладатель: Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит». – № 2004117192/15; заявл. 08.06.2004; опубл. 27.07.2005 Бюл. № 21.
26. Пат. 2780174 Российская Федерация, МПК C04B 35/80. Способ изготовления двумерно армированного углерод-карбидного композиционного материала на основе углеродного волокнистого наполнителя со смешанной углерод-карбидной матрицей [Текст]/ Меламед А.Л., Корчинский Н.А., Кулькова В.С.; патентообладатель: Акционерное Общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит». – № 2021119399; заявл. 02.07.2021; опубл. 20.09.2022
27. 27Пат. 2496714 Российская Федерация, МПК C01B 31/04. Способ получения высокоплотного графита [Текст]/ Колесников С.А., Меламед А.Л., Остронов Б.Г., Петров А.М.; патентообладатель Открытое акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит». – №2012115919/05; заявл. 20.04.2012; опубл. 27.10.2013 Бюл. № 30.
28. 28Бейлина Н.Ю. Современные конструкционные материалы на основе графита. Часть 1. Сырьевые материалы [Электронный ресурс]: учебно-методическое пособие / Бейлина Н.Ю., Петров А.В. — М.: МИРЭА — Российский технологический университет, 2023. — 1 электрон. опт. диск (CD-ROM);

УДК 547.781.1: 544.127: 54.057: 544.176

Гольфарб-Абрамов В.О., Казеннова А.В., Серова О.А., Бормотов Н.И., Шишкина Л.Н., Никитина П.А.

2-(2-Арилэтенил)имидазолы: синтез, прототропная таутомерия, оценка цитотоксичности и вирусингибирующей активности в отношении ортопоксвирусов

Гольфарб-Абрамов Владислав Олегович¹, магистрант 1 курса, аппаратчик синтеза кафедры технологии тонкого органического синтеза и химии красителей; golfarb.v.o@muctr.ru;

Казеннова Анастасия Владимировна¹, бакалавр 4 курса кафедры технологии тонкого органического синтеза и химии красителей;

Серова Ольга Алексеевна², н.с. отдела профилактики и лечения особо опасных инфекций ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора;

Бормотов Николай Иванович², заведующий лабораторией химических препаратов отдела профилактики и лечения особо опасных инфекций ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора;

Шишкина Лариса Николаевна², д.б.н., заведующая отделом профилактики и лечения особо опасных инфекций ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора;

Никитина Полина Андреевна¹, к.х.н., доцент кафедры технологии тонкого органического синтеза и химии Красителей.

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

²ФБУН Государственный научный центр вирусологии и биотехнологии «Вектор» Роспотребнадзора,

Россия, Новосибирская обл., р.п. Кольцово, 630559.

Актуализация проблемы распространения ортопоксвирусных инфекций создаёт запрос на поиск новых противовирусных препаратов. В настоящем исследовании в качестве потенциальных ингибиторов ортопоксвирусов представлен новый ряд производных имидазола, содержащих 2-арилэтенильный заместитель в положении 2 гетероцикла. Посредством анализа спектральных данных полученных 1-гидрокси-2-(2-арилэтенил)имидазолов и соответствующих модельных структур сделан вывод о преобладании N-гидрокситаутомеров указанных соединений в растворах в ДМСО. Изучена противовирусная активность ряда соединений в отношении вирусов осповакцины, оспы коров и экстремелии.

Ключевые слова: 1-гидроксиимидазолы, N-оксиды имидазола, прототропная таутомерия, ортопоксвирусы.

2-(2-Arylethenyl)imidazoles: synthesis, prototropic tautomerism, evaluation of cytotoxicity and virucidal activity against orthopoxviruses

Golfarb-Abramov V.O.¹, Kazennova A.V.¹, Serova O.A.², Bormotov N.I.², Shishkina L.N.², Nikitina P.A.¹

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

²State Research Centre of Virology and Biotechnology VECTOR, Koltsovo, Novosibirsk Oblast, Russia.

Actualization of the problem of orthopoxvirus-associated infections creates a search request for new antiviral drugs. In the present study, a new series of imidazole derivatives containing a 2-arylethenyl substituent in the position 2 of the heterocycle is presented as potential inhibitors of orthopoxviruses. By analyzing the spectral data of the obtained 1-hydroxy-2-(2-arylethenyl)imidazoles and corresponding model compounds, it has been revealed that in DMSO solutions N-hydroxy tautomers of the discussed compounds were the predominant ones. The antiviral activity of new compounds against vaccinia, cowpox and ectromelia viruses was studied.

Key words: 1-hydroxyimidazoles, imidazole N-oxides, prototropic tautomerism, orthopoxviruses.

Введение

В 1980 году Всемирная организация здравоохранения заявила об успешном завершении Программы эрадикации натуральной оспы. Среди итогов кампании — прекращение плановой вакцинации населения и, как следствие, растущая угроза распространения зоонозов, в частности вируса оспы обезьян, на фоне повсеместного роста восприимчивости к патогенным для человека ортопоксвирусам [1,2]. Таким образом, актуальность поиска новых препаратов, ингибирующих действие ортопоксвирусов, в том числе среди малых молекул, сегодня высока как никогда прежде. Ранее было установлено, что перспективную противовирусную активность в отношении ортопоксвирусов проявляют

некоторые 2-арил-1-гидроксиимидазолы и их 1-метоксипроизводные [3–5]. Целью данной работы является модификация описанных структур посредством введения этенильного линкера между арильным фрагментом и имидазольным циклом.

Результаты и обсуждение

Первоочередной задачей исследования стала модификация производных 1-гидрокси-5-карбонил-2-(4-нитрофенил)имидазола, проявивших сравнительно высокую ингибирующую активность в отношении ортопоксвирусов [4,5]. Конденсацией α-гидроксилиминокетонов *1a-d* с коричневыми альдегидами *2a,b* и ацетатом аммония при нагревании до 80–85°C в ледяной уксусной кислоте были

получены производные 1-гидроксиимидазола с желаемым этилильным линкером *3a-h* (Схема 1).

С целью определения влияния вводимых заместителей на таутомерное равновесие, присущее 1-гидроксиимидазолам [6,7,9], а также вирусингибирующую активность в новом ряду соединений были синтезированы производные, содержащие предложенные в предшествующих работах [6,7] закреплённую карбонильную, ацетильную, этоксикарбонильную и метильную группы в пятом положении гетероцикла. Соответствующие монооксимы *1a-d* были получены по известным методикам [6,8] (Рисунок 1).

4-Нитрокоричный альдегид *2a* был получен конденсацией 4-нитробензальдегида с ацетальдегидом в условиях кислотного катализа при охлаждении до 0°C

(Схема 2). Транс-конфигурация образующейся двойной связи была подтверждена ¹H ЯМР-спектроскопией. Для оценки влияния заместителя в фенильном кольце также был использован коммерчески доступный незамещённый коричный альдегид *2b*.

Алкилированием 1-гидроксиимидазолов *3a-g* 10%-ным избытком йодистого метила в присутствии гидроксида калия в ДМФА были получены соответствующие N-метокси производные *4a-g* (Схема 3).

При алкилировании соединения *3h* в аналогичных условиях была выделена смесь продуктов *4h* и *5* (Схема 4). В то же время взаимодействие *3h* с эквимолярным количеством йодистого метила привело к селективному образованию N-метоксиимидазола *4h*.

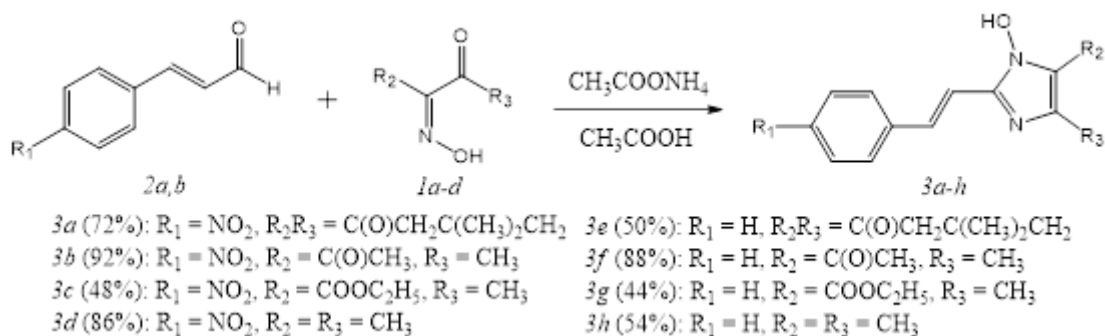


Схема 1. Синтез 1-гидрокси-2-(2-арилэтенил)имидазолов *3a-h*.

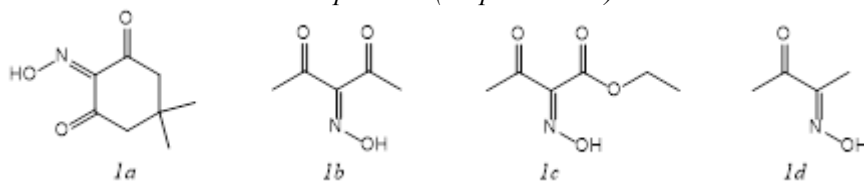


Рисунок 1. α-Гидроксилиминокетоны *1a-d*.

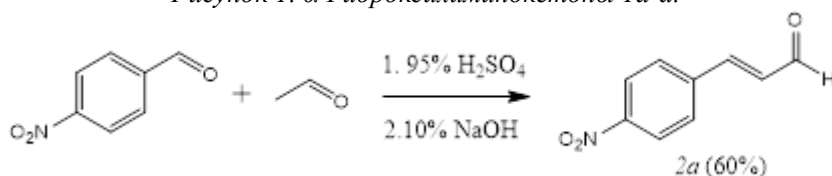


Схема 2. Синтез 4-нитрокоричного альдегида *2a*.

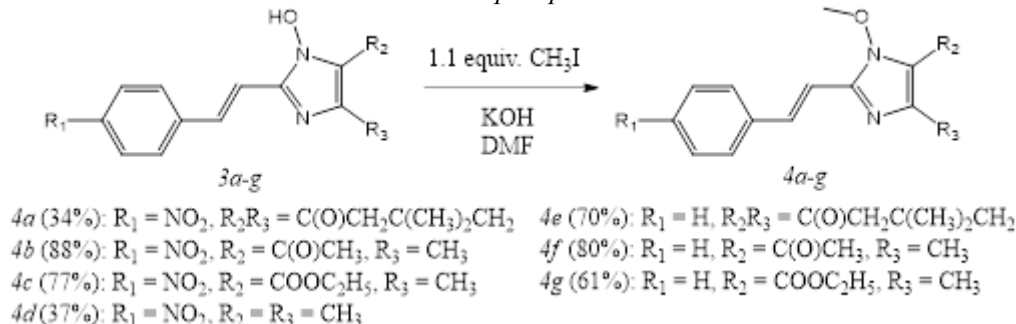


Схема 3. Синтез 1-метокси-2-(2-арилэтенил)имидазолов *4a-g*.

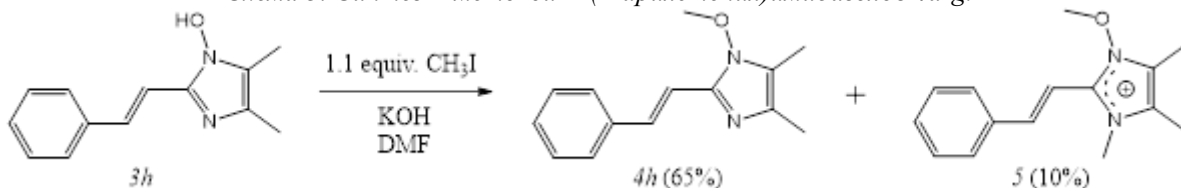


Схема 4. Метилирование 1-гидрокси-4,5-диметил-2-стирилимидазола *3h*.

Предполагается, что при алкилировании 1-гидроксиимидазолов возможны два направления протекания реакции. Большая нуклеофильность незамещённого атома азота и, как следствие, протекание реакции по атому азота, а не по атому кислорода гидроксигруппы, могут быть обусловлены участием в реакции N-оксидной таутомерной формы *B* (Схема 5) [9]. Дальнейшее алкилирование производных N-алкоксиимидазола и 3-оксидов N-алкилимидазола приводит к соответствующим солям имидазолия [10].

Преобладание той или иной таутомерной формы, а также направление реакции алкилирования можно оценить, изучив свойства модельных структур потенциальных таутомеров. В настоящей работе модельными соединениями для N-гидрокситаутомеров *A* (Схема 5) послужили 1-метоксиимидазолы *4a-h*. Для

моделирования структуры N-оксидов *B* (Схема 5) было предложено синтезировать соответствующие 3-оксиды 1-метилимидазола *7a-d*. В указанных структурах природа гетероцикла строго определяется влиянием N-метокси или N-оксидной функции ввиду отсутствия подвижного атома водорода.

3-Оксиды 1-метилимидазола *7a-c* были получены конденсацией монооксидов *1a,b,d* с азометином *6* в ледяной уксусной кислоте при комнатной температуре (Схема 6). Промежуточный азометин *6* был синтезирован реакцией 4-нитрокоричного альдегида *2a* с метиламином, взятым в виде 40 %-ного водного раствора, при кипячении в этаноле. 3-Оксид 1-метилимидазола *7d* был напрямую получен конденсацией коричного альдегида *2b*, монооксима *1d* и метиламина (Схема 6).

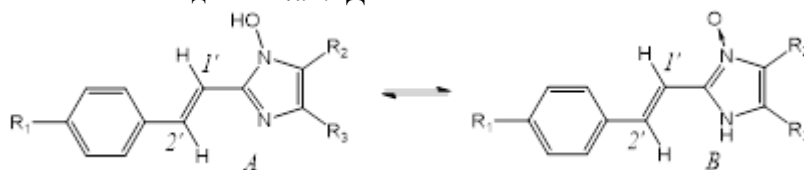


Схема 5. Прототропная таутомерия 1-гидрокси-2-(2-арилэтенил)имидазолов.

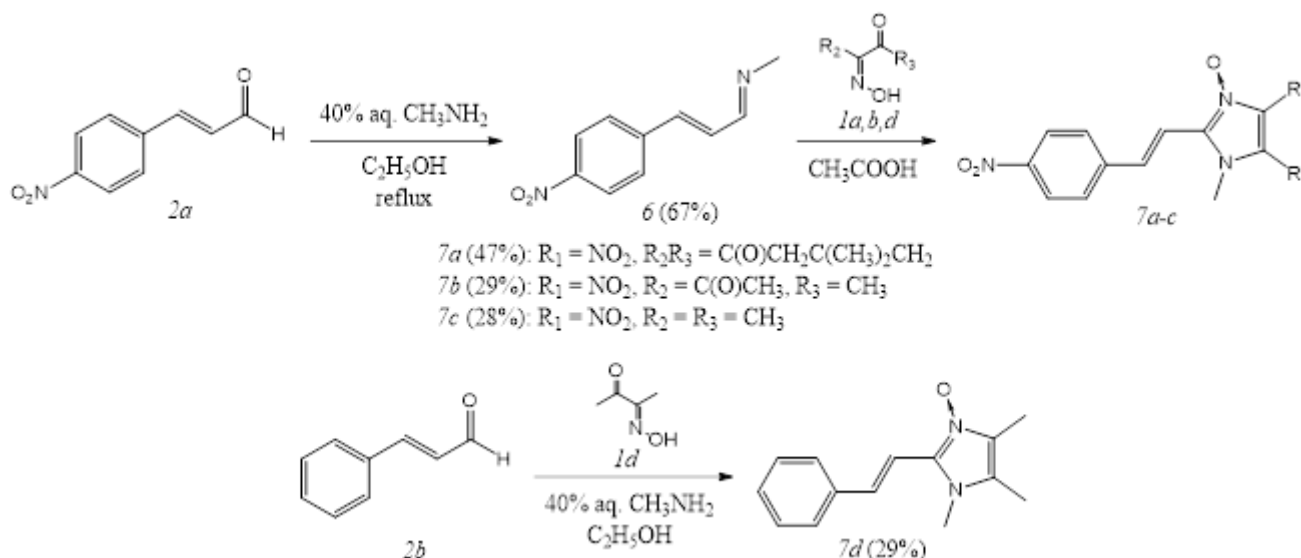


Схема 6. Синтез 3-оксидов 1-метил-2-(2-арилэтенил)имидазола *7a-d*.

В исследовании прототропной таутомерии новых производных 1-гидроксиимидазола особый интерес представляет определение преобладающей таутомерной формы в растворе в ДМСО, поскольку именно этот растворитель используется в экспериментах по оценке противовирусной активности нерастворимых в воде органических соединений [3]. При анализе данных ^1H ЯМР-спектроскопии в качестве реперных были избраны протоны линкерной двойной связи, наиболее чувствительные к изменению природы гетероцикла (Схема 5, Таблица 1). Сравнение спектральных данных однозначно показало, что в растворе в ДМСО исследуемые 1-гидрокси-2-(2-арилэтенил)имидазолы существуют в N-гидрокситаутомерной форме *A* (Схема 5). Сигналы протонов в положении 2' в модельных N-оксидах имидазола находятся в области 8.64 – 8.87 м.д., тогда как в N-метокси и N-гидроксипроизводных

соответствующие протоны проявлены сигналами в области 7.32 – 7.77 м.д. (Таблица 1, Рисунок 2). Отнесение сигналов соответствующим протонам в положениях 1' и 2' было выполнено на основании HSQC и HMBC ЯМР-спектроскопии. При этом характерный сигнал протона N-гидроксигруппы, уширенный синглет в области 12.05 – 12.31 м.д., наблюдался не во всех случаях, причиной тому, вероятно, является межмолекулярный дейтерообмен с водой.

Также было отмечено, что протонам N-метильной группы в N-оксидах имидазола *7a-d* соответствует синглет при 3.59 – 3.72 м.д., в то время как в соответствующих метилированных производных *4a,b,d,h* метильная группа проявлена синглетом в области 3.99 – 4.10 м.д., что подтверждает направление реакции алкилирования по атому кислорода (Таблица 1).

Таблица 1. Данные ^1H ЯМР-спектроскопии в ДМСО- d_6 .

№	R ₁	R ₂	R ₃	Химический сдвиг, м.д. (мультиплетность)				
				N-OH	N-OCH ₃	N-CH ₃	=CH (1')	=CH (2')
3a	NO ₂	C(O)CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂		12.22 (уш. с)	—	—	7.31 (д)	7.71 (д)
4a	NO ₂	C(O)CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂		—	4.10 (с)	—	7.39 (д)	7.77 (д)
7a	NO ₂	C(O)CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂		—	—	3.72 (с)	7.35 (д)	8.85 (д)
3b	NO ₂	C(O)CH ₃	CH ₃	12.31 (уш. с)	—	—	7.34 (д)	7.69 (д)
4b	NO ₂	C(O)CH ₃	CH ₃	—	4.06 (с)	—	7.32 (д)	7.68 (д)
7b	NO ₂	C(O)CH ₃	CH ₃	—	—	3.68 (с)	7.34 (д)	8.87 (д)
3d	NO ₂	CH ₃	CH ₃	—	—	—	7.21 (д)	7.44 (д)
4d	NO ₂	CH ₃	CH ₃	—	4.01 (с)	—	7.26 (д)	7.41 (д)
7c	NO ₂	CH ₃	CH ₃	—	—	3.62 (с)	7.33 (д)	8.71 (д)
3h	H	CH ₃	CH ₃	—	—	—	6.96 (д)	7.35 (д)
4h	H	CH ₃	CH ₃	—	3.99 (с)	—	7.01 (д)	7.32 (д)
7d	H	CH ₃	CH ₃	—	—	3.59 (с)	7.08 (д)	8.64 (д)
5	H	CH ₃	CH ₃	—	4.16 (с)	3.83 (с)	7.32 (д)	7.77 (д)

Примечание: с – синглет; д – дублет; уш. – уширенный сигнал.

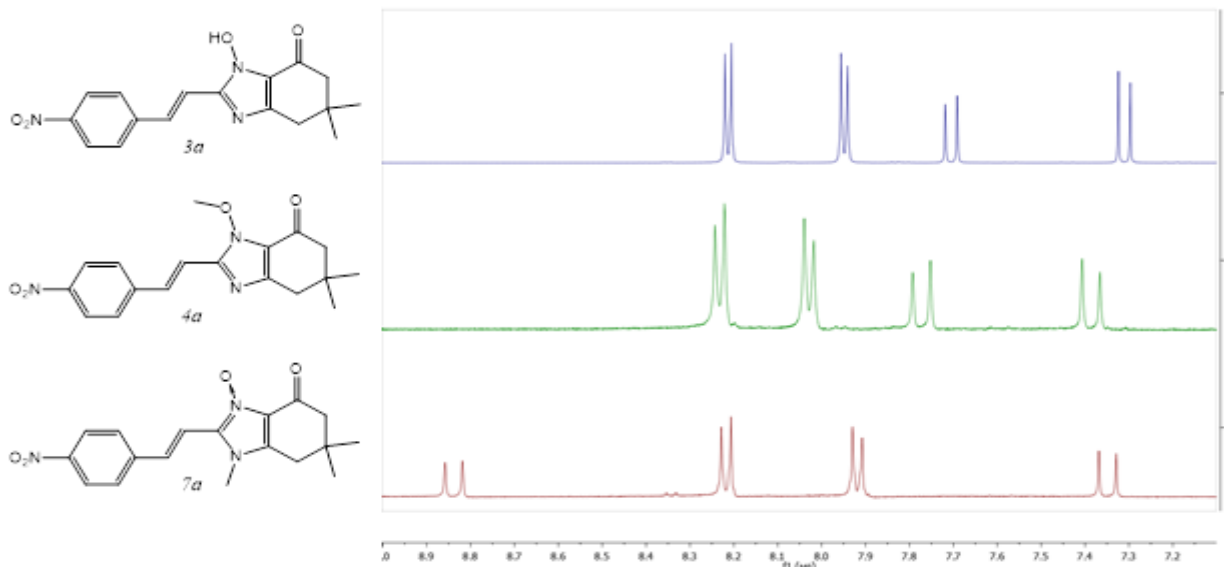


Рисунок 2. Область 7.10 – 9.00 м.д. на ^1H ЯМР спектрах 1-гидроксиимидазола 3a и его модельных соединений 4a и 7a в ДМСО- d_6 .

Соединения 3a-h, 4a-h, 5, 7a,b,d были исследованы на наличие активности в отношении вируса осповакцины в культуре клеток Vero (Таблица 2). Испытания проведены в ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора. Наиболее перспективную противовирусную активность вкупе с низкой цитотоксичностью проявили производные 1-метокси-2-(4-нитростирил)имидазола 3b-d, содержащие в пятом положении гетероцикла ацетильную, этоксикарбонильную и метильную группы с показателями индекса селективности (SI) 416, 302 и 273 соответственно. Близкое по строению соединение 4a, несущее закреплённую карбонильную группу, вирусингибирующей активности не проявило. Довольно отчётливо прослеживается общая закономерность увеличения 50 %-ной цитотоксической концентрации (CC₅₀) при переходе от N-гидрокси к N-метоксипроизводным, что согласуется с ранее полученными результатами [3,5], исключение, однако, составляют соединения 4g и 4h. В то же время нельзя не отметить, что в случаях сохранения противовирусной активности при переходе к N-метоксипроизводным 50 %-ная ингибирующая концентрация (IC₅₀) неизменно снижается, что выгодно отличает новый ряд соединений

от ранее описанных производных 2-арилимидазола. При этом наиболее низким показателем IC₅₀ = 0.138 мкг/мл характеризуется соединение 4g, которому, несмотря на высокую токсичность, соответствует индекс селективности SI = 95, превышающий аналогичное значение для препарата сравнения *Cidofovir* [4], всего среди испытанных соединений – шесть производных, проявляющих большую активность в отношении вируса осповакцины.

Соединения 4b-d,f,g были дополнительно исследованы на наличие активности в отношении вирусов оспы коров и экстремелии (оспы мышей) (Таблица 3). Как и в предыдущем испытании наибольшую противовирусную активность проявил N-метоксиимидазол 4g; лучшие значения индексов селективности соответствуют производному 4b. При этом отмечается общее снижение ингибирующей активности в сравнении с результатами предшествующих испытаний. Однако четыре из пяти протестированных производных превосходят по показателю IC₅₀ препарат сравнения *Cidofovir*, уступая ему в значении CC₅₀.

Таблица 2. Цитотоксичность и противовирусная активность соединений 3a-h, 4a-h, 5, 7a,b,d и препарата сравнения [4] в отношении вируса осповакцины (штамм Копенгаген) в культуре клеток Vero.

№	CC ₅₀ (мкг/мл)	IC ₅₀ (мкг/мл)	SI	№	CC ₅₀ (мкг/мл)	IC ₅₀ (мкг/мл)	SI
3a	8.575	2.1	4	4a	> 100	н.а.	—
3b	6.33	2.404	2	4b	216	0.518	416
3c	4.236	н.а.	—	4c	218	0.72	302
3d	4.553	4.001	1	4d	123	0.45	273
3e	59.5	1.715	34	4e	> 100	н.а.	—
3f	14.277	0.499	28	4f	24.66	0.475	51
3g	24.5	0.889	27	4g	13.197	0.138	95
3h	0.849	0.637	1	4h	0.804	н.а.	—
7a	> 100	32.437	> 3	5	> 100	71	> 1
7b	> 100	33.4	> 3	Cidofovir	276	9.059	30
7d	1.248	0.41	3				

Таблица 3. Цитотоксичность и противовирусная активность соединений 4b,c,d,f,g и препарата сравнения [4] в отношении вируса оспы коров (штамм Гришак) и вируса экстремелии (штамм K-1) в культуре клеток Vero.

№	CC ₅₀ (мкг/мл)	Активность в отношении вируса оспы коров		Активность в отношении вируса экстремелии	
		IC ₅₀ (мкг/мл)	SI	IC ₅₀ (мкг/мл)	SI
4b	216	6.384	34	3.035	71
4c	218	99	2	71	3
4d	123	9.17	13	2.395	51
4f	24.66	4.115	6	3.996	6
4g	13.197	1.609	8	1.389	9
Cidofovir	276	12.94	21	9.48	29

Примечание: CC₅₀ – 50 %-ная цитотоксическая концентрация препарата, при которой разрушается 50 % клеток неинфицированного монослоя; IC₅₀ – 50 %-ная ингибирующая вирус концентрация препарата, при которой сохраняется 50 % клеток инфицированного монослоя; SI – индекс селективности, отношение CC₅₀/IC₅₀; н.а. – нет активности.

Отметим, что влияние заместителя в фенильном кольце на биологические функции молекул довольно неоднозначно и его оценка требует дальнейших исследований.

Заключение

В ходе работы были синтезированы новые производные имидазола, содержащие 2-арилэтенильный заместитель в положении 2 гетероцикла. Установлено, что в растворах в ДМСО полученные 1-гидрокси-2-(2-арилэтенил)имидазолы существуют в N-гидрокситаутомерной форме. Исследованием противовирусной активности в отношении вирусов осповакцины, оспы коров и экстремелии показана перспективность данного ряда соединений для дальнейшего изучения их действия против ортопоксвирусов.

Вирусологические исследования проведены при финансовой поддержке Государственного задания ФБУН ГНЦ вирусологии и биотехнологии «Вектор» Роспотребнадзора.

Список литературы

- Meyer H. et al. Smallpox in the Post-Eradication Era // Viruses. – 2020. – V. 12. – № 2. – 138.
- Srivastava S. et al. The Global Monkeypox (Mpox) Outbreak: A Comprehensive Review // Vaccines. – 2023. – V. 11. – № 6. – 1093.
- Nikitina P. A. et al. Synthesis and antiviral activity of 1-hydroxy-2-(2-hydroxyphenyl)imidazoles against vaccinia virus // Russ. Chem. Bull. – 2019. – V. 68. – № 3. – P. 634 – 637.
- Nikitina P. A. et al. Synthesis of esters and amides of 2-aryl-1-hydroxy-4-methyl-1H-imidazole-5-carboxylic acids and study of their antiviral activity against orthopoxviruses // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2023. – V. 79. – 129080.
- Патент РФ №2794763, 24.04.2023.
- Nikitina P. A. et al. Synthesis and study of prototropic tautomerism of 2-(3-chromenyl)-1-hydroxyimidazoles // Tetrahedron. – 2013. – V. 69. – № 1. – P. 3249 – 3256.
- Nikitina P. A. et al. Synthesis and study of prototropic tautomerism of 2-(2-hydroxyphenyl)-1-hydroxyimidazoles // Tetrahedron. – 2015. – V. 71. – № 33. – P. 5217 – 5228.
- Митянов В. С., Мирошников В. С. Синтез промежуточных продуктов: лабораторные работы: учебно-методическое пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2019. – 44 с.
- Оськина И. А. и др. Алкиламещённые 1,1'-дигидрокси-2,2'-бисимидазолы: реакции с йодметаном и триметилфосфитом // Журнал органической химии. – 2020. – Т. 56. – № 2. – С. 303 – 306.
- Laus G. et al. 1-Hydroxyimidazole Derivatives IV. Quaternary Salts Derived from 1-Hydroxy-1H-imidazoles // Synthesis. – 1990. – № 9. – P. 795 – 798.

УДК

Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Горбунов М.А., Кислова П.К.

Каталитические комплексы системы окисления алкилароматических углеводородов кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта

Бухаркина Татьяна Владимировна – д.х.н., профессор кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов;

Вержичинская Светлана Владимировна – к.х.н., доцент кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов, verzhichinskaya.s.v@muctr.ru;

Горбунов Максим Александрович – аспирант кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов;

Кислова Полина Константиновна – студент магистратуры группы ПИШ;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В статье рассмотрены реакции взаимодействия органических ароматических кислот с соединениями кобальта различных валентностей. Предложена гипотеза снижения концентрации катализатора в ходе процесса окисления алкилароматических углеводородов.**Ключевые слова: катализатор, ароматические кислоты, комплекс, отравление катализатора***Catalytic complexes of the systems for oxidation of alkylaromatic hydrocarbons with air oxygen in the presence of cobalt stearate**

Buharkina T.V., Verzhichinskaya S.V., Gorbunov M.A., Kislova P.K.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article discusses the reactions of interaction of organic aromatic acids with cobalt compounds of various valences. A hypothesis has been proposed for a decrease in catalyst concentration during the oxidation of alkyl aromatic hydrocarbons.**Key words: catalyst, aromatic acids, complex, catalyst poisoning***Введение**

Каталитические реакции широко применяются в нефтепереработке и нефтехимии, производстве неорганических кислот, лекарственных веществ, полимеров и т.д. Для понимания факторов, влияющих на скорость и селективность процесса, необходимо построение математических моделей, учитывающих возможные взаимодействия катализатора и промежуточных продуктов реакции. Оценка такого взаимодействия особенно важна при описании процесса окисления ароматических углеводородов, так как каждый компонент данной системы, в частности органические кислоты, способен к комплексообразованию. На данный момент в работе [1] было рассмотрено взаимодействие уксуснокислого кобальтового катализатора (кобальт (II) ацетат тетрагидрат) с исходным углеводородом (этилбензол), а в работе [2] – взаимодействие стеарата кобальта (II) в гидратированной форме с промежуточным продуктом окисления – кетоном/альдегидом, что нашло отражение в описании кинетической модели процесса, однако в работах не выдвигалась гипотеза о возможном взаимодействии с кислотами.

Известно, что в процессе окисления углеводородов образуются ароматические кислоты, снижающие активность катализатора, вследствие образования устойчивых комплексов с металлом [3]. В результате образуется неактивная форма катализатора, которая не участвует в процессе окисления, что в дальнейшем приводит к

уменьшенному выходу целевых продуктов. Для того чтобы оценить вклад взаимодействия катализатора с кислотой в окислении смеси углеводородов, недостаточно учитывать только константы скоростей соответствующих реакций, необходимо принимать во внимание строение различных кислот исходя из их структурных особенностей.

Таким образом, целью данного исследования является установление связи между строением одно- и двухосновных кислот образованием комплексов с кобальтовыми катализаторами в различных растворителях.

Методическая часть

В настоящей работе проводились исследования реакций взаимодействия органических кислот с соединениями кобальта различных валентностей.

В качестве модельных соединений были выбраны бензойная (БК), терефталевая (ТФК) и п-толуиловая (ПТК) кислоты. Использование данных кислот, структурные формулы которых представлены на рис.1, позволяет оценить возможность комплексообразования с одно- и двухосновными кислотами, а также оценить влияние на этот процесс донорного заместителя.

В качестве кобальтового катализатора традиционно используются стеараты, нафтенаты и ацетаты кобальта, которые хорошо растворимы в углеводородной и кислой средах. В ранее проведенных исследованиях [5] использовался стеарат кобальта (II) в гидратированной форме.

Поскольку в процессе окисления кобальт изменяет свою степень окисления, исследование проводилось с обеими валентными формами катализатора. Получение индивидуальных углеводородных растворов кобальта (II) осложнено тем, что при повышении температуры происходит разложение кристаллогидрата с образованием индивидуальной соли кобальта (II), а при охлаждении масса желируется, что затрудняет интерпретацию результатов эксперимента. Тем не менее, невысокие концентрации стеарата кобальта (II) можно получить настаиванием его кристаллогидрата в изопропанол (ИПС) при комнатной температуре. Для увеличения выборки в настоящем исследовании использовались хорошо растворимый в углеводородной среде ацетилацетонат кобальта (II) ($\text{Co}(\text{AcAc})_2$).

Обе валентные формы кобальта имеют полосы поглощения в видимой области спектра: максимум

поглощения для ионов кобальта (III) наблюдается в диапазоне 570-650 нм, а для ионов кобальта (II) - 490-550 нм [4] соответственно. Для одного и того же атома металла максимум оптической плотности находится примерно на одной и той же длине волны, но незначительно изменяется в зависимости от лигандного окружения [5], что позволяет оценить возможность образования нового комплексного соединения. Структурные формулы исследуемых катализаторов представлены на рис. 2.

Для исследования растворов бензойной кислоты и ацетилацетонатов кобальта в качестве растворителя использовался ИПС. На основе данных таблицы 1 в качестве универсального растворителя для систем с ПТК и ТФК был выбран диметилсульфоксид (ДМСО), растворяющий все исследуемые вещества, за исключением стеарата кобальта.

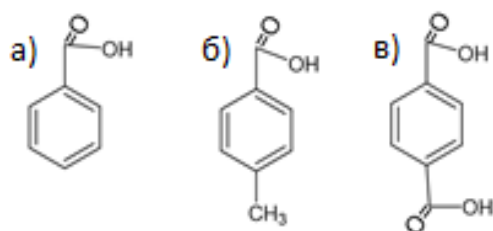


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых ароматических кислот: а) БК; б) ПТК; в) ТФК

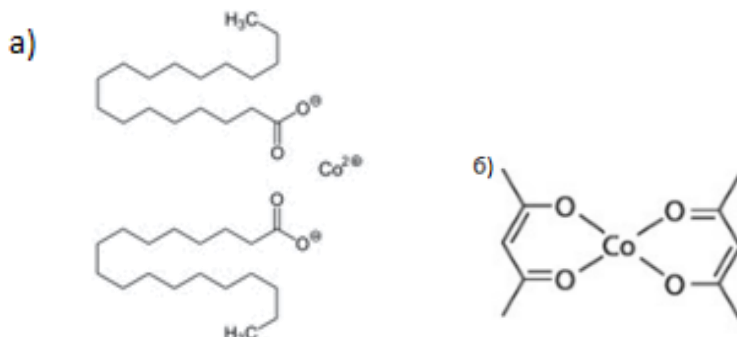


Рис. 2. Строение исходного комплекса: а) стеарат кобальта (II) и б) ацетилацетонат кобальта (II)

Таблица 1. Растворимость веществ в различных растворителях

Вещество	Растворимость, г/100 г растворителя, при 25 С / Характеристика (хорошо/плохо)
Бензойная кислота	в этаноле 52,4; в хлороформе 17,84; в толуоле 11,97
Терефталевая кислота	в уксусной кислоте 0,035; в метаноле 0,1; в ДМФА 6,7; в ДМСО 20
п-Толуиловая кислота	хорошо растворима в этаноле, в хлороформе, в ацетоне, диэтиловом эфире, изопропиловом спирте
Ацетилацетонат кобальта (II)	хорошо растворим в уксусной кислоте, изобутиловом и амиловом спиртах, амилацетате
Стеарат кобальта (II)	хорошо растворим в углеводородах при нагревании

Растворы St_2Co получали методом настаивания в ИПС, а St_2LCo (L – лиганд, например, OH^- или H_2O) нарабатывали путем окисления St_2Co в ПК при 120°C кислородом воздуха.

Экспериментальная часть

Изначально проводился спектрофотометрический анализ растворов индивидуальных кобальтовых солей. Результаты спектрофотометрического анализа растворов $\text{Co}(\text{AcAc})_2$ в ИПС и в ДМСО в различных соотношениях, представлены на рис. 3 и 4.

В зависимости от разбавления раствора $\text{Co}(\text{AcAc})_2$ ИПС (рис. 3) или ДМСО (рис. 4) и вида

растворителя смещения максимумов оптической плотности не наблюдается. Это позволяет говорить о том, что природа и количество растворителя не влияют на процесс комплексообразования для данных солей кобальта.

При смешении растворов $\text{Co}(\text{AcAc})_2$ и БК в ИПС (рис.5) происходит смещение максимума оптической плотности в сторону больших длин волн. По всей видимости, это вызвано внедрением молекулы бензойной кислоты в лигандную сферу кобальта, поскольку она обладает большей кислотностью, чем ацетилацетон.

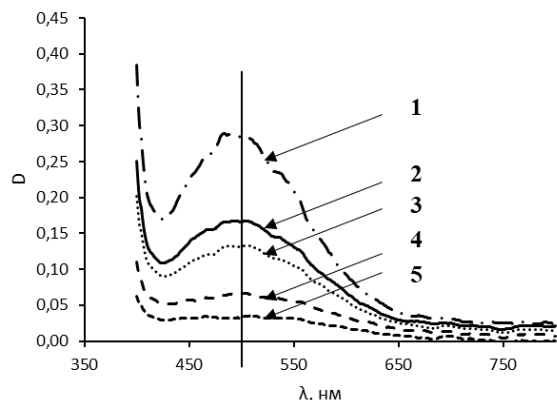


Рис. 3. Спектры смесей $\text{Co}(\text{AsAc})_2$ в ИПС, моль/л:
1 – 0,0336; 2 – 0,0224; 3 – 0,0168; 4 – 0,0084; 5 – 0,0056.

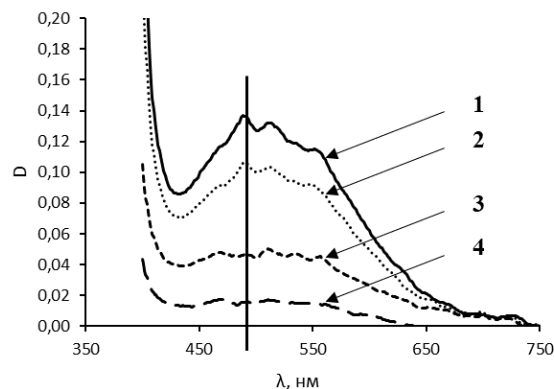


Рис. 4. Спектры смесей $\text{Co}(\text{AsAc})_2$ в ДМСО, моль/л:
1 – 0,224; 2 – 0,0168; 3 – 0,0056; 4 – 0,0028.

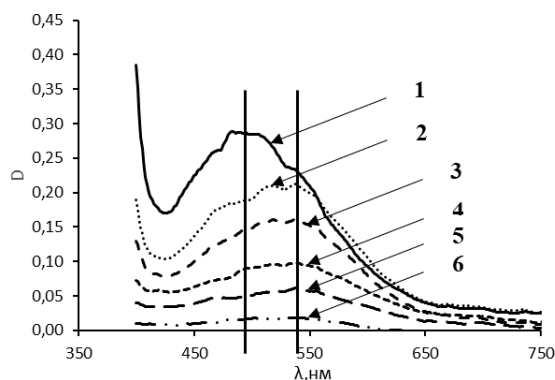


Рис. 5. Спектры смесей $\text{Co}(\text{AsAc})_2$ с БК в ИПС в разных мольных соотношениях «Co/БК»:
1 – без БК; 2 – 8; 3 – 16; 4 – 46; 5 – 77; 6 – 170.

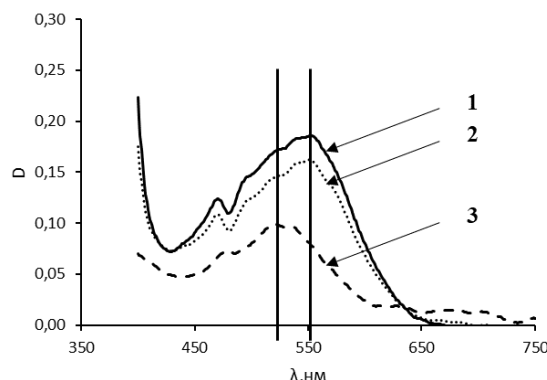


Рис. 6. Спектры смесей $\text{Co}(\text{AsAc})_2$ с ПТК в ДМСО в разных мольных соотношениях «Co/ПТК»:
1 – 6; 2 – 12; 3 – без ПТК.

На рис. 6 для смесей $\text{Co}(\text{AsAc})_2$ с добавлением ПТК в ДМСО в разных мольных соотношениях также, как и для БК, видно смещение максимума оптической плотности. Вероятно, происходит разрушение исходного комплекса $\text{Co}(\text{AsAc})_2$ путем внедрения в лигандную сферу металла ПТК с одновременным вытеснением молекулы воды.

При этом анализ данных рис. 7 показывает, что в случае разбавления смесей ТФК в ДМСО смещения максимумов оптической плотности нет, поскольку ТФК имеет более разветвленную структуру по сравнению с БК, что затрудняет вытеснение воды из комплекса кобальта (II) с ацетилацетоном. В свою очередь, лиганд ПТК, по своему строению и числу карбоксильных групп, занимает промежуточное положение между БК и ТФК, а потому способна к образованию комплексов с катализатором.

Таким образом, на возможность образования комплексов будет влиять не столько полярность

растворителя, сколько строение получаемой в процессе окисления алкилароматического углеводорода кислоты. Очевидно, при окислении в неполярном углеводороде ПК, когда идет последовательное образование кислот ПТК и ТФК, более вероятно образование комплекса стеарата кобальта (II) с ПТК, чем с ТФК, как предполагалось ранее [3].

Однако, спектрофотометрический анализ смесей растворов St_2Co с ТФК в ДМСО (рис. 8) и растворов St_2LCo с БК, ПТК и ТФК в ДМСО в различных мольных соотношениях (рис. 9-11) не показал смещения максимумов оптической плотности для всех исследуемых смесей. Следовательно, со стеаратом кобальта данные кислоты комплексов не образуют, что может быть связано с объёмным строением стеаратного кислотного остатка (рис. 2), блокирующего доступ к центральному атому металла.

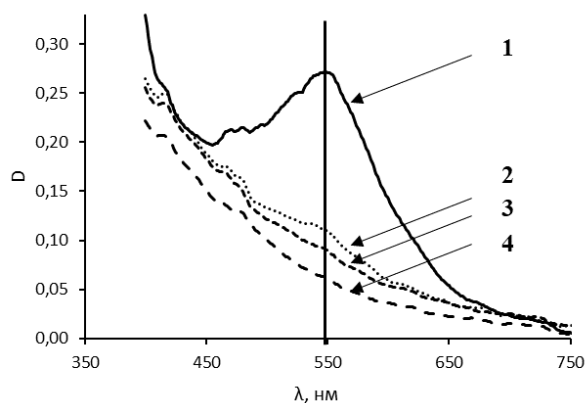


Рис. 7. Спектры смесей $\text{Co}(\text{AsAc})_2$ с ТФК в ДМСО в разных мольных соотношениях «Co/ТФК»:
1 – 9; 2 – 64; 3 – 89; 4 – без ТФК.

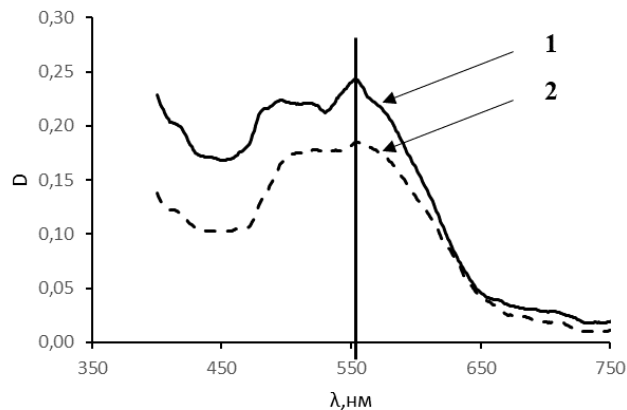


Рис. 8. Спектры смесей St_2Co в параксилоле с ТФК в ДМСО:
1 – St_2Co ; 2 – St_2Co + ТФК

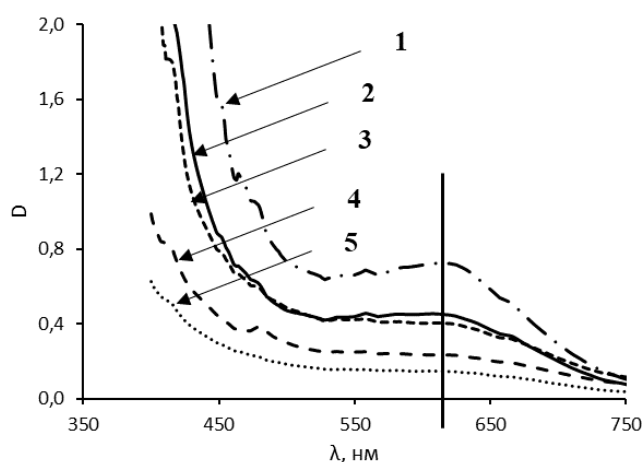


Рис. 9. Спектры смесей St_2LCo в ПК с БК в ДМСО в разных мольных соотношениях «Co/БК»:
1 – без БК; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 60; 5 – 100.

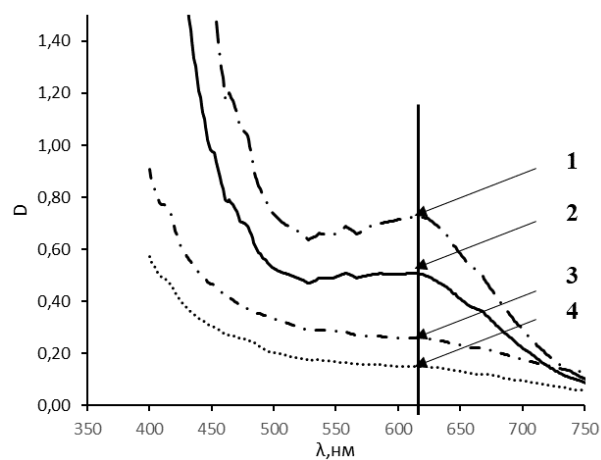


Рис. 10. Спектры смесей St_2LCo в ПК с ПТК в ДМСО в разных мольных соотношениях «Co/ПТК»:
1 – без ПТК; 2 – 10; 3 – 100; 4 – 220.

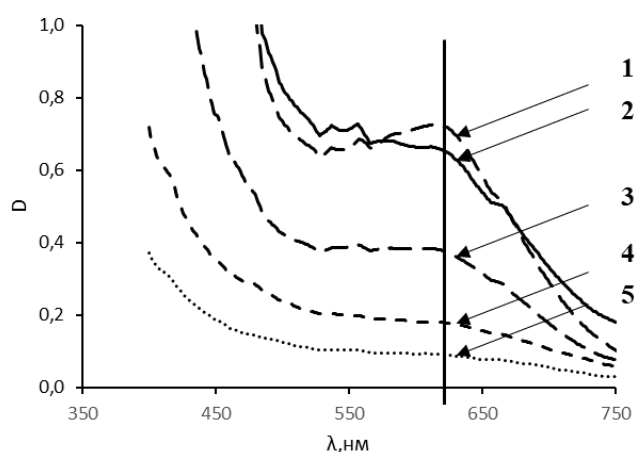


Рис. 11. Спектры смесей St_2LCo в ПК с ТФК в ДМСО в разных мольных соотношениях «Co/ТФК»:
1 – без ТФК; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 100; 5 – 220.

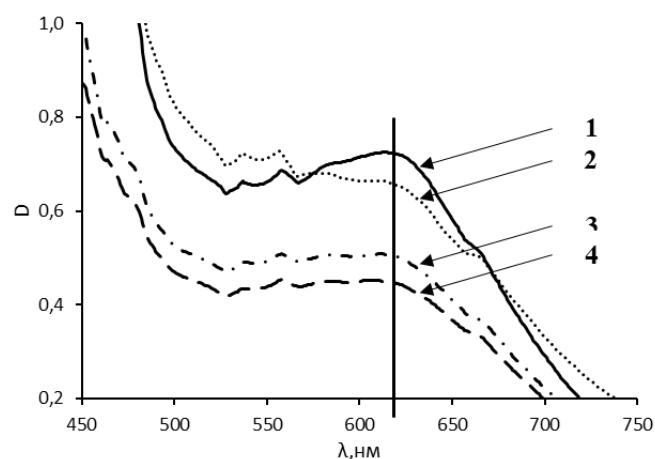


Рис. 12. Спектры смесей St_2LCo в ПК с кислотами в ДМСО в мольном соотношении « St_2LCo /к-та» = 1:1:
1 – без кислоты; 2 – ТФК; 3 – ПТК; 4 – БК.

Следует также отметить увеличение значений оптической плотности растворов смесей «St₂LCo-кислота» в ряду кислот БК-ПТК-ТФК (рис. 12), что может быть связано с уменьшающейся растворимостью кислот в ПК в ряду БК-ПТК-ТФК. При этом, как показано в таблице 2, в случае БК и ПТК оптическая плотность растворов близка к оптической плотности чистого раствора St₂LCo той

же концентрации, а для ТФК превышает ее в 2,3 раза. Повышение оптической плотности по сравнению с расчетным значением может вызываться выпадением кислоты в осадок, поскольку растворимость исследуемых кислот в углеводородах падает с ростом молекулярной массы кислоты и числа карбоксильных групп.

Таблица 2. Оптическая плотность исследуемых кислот и растворителя в соответствии с различными мольными соотношениями «катализатор/кислота»

№ п/п	Мольное соотношение St ₃ Co / БК, ПТК, ТФК	D _{БК}	D _{ПТК}	D _{ТФК}	D St ₂ LCo при соответствующем разбавлении растворителем
1	1 / 1	0,450	0,504	0,664	0,477
2	1 / 6	0,236	0,254	0,419	0,179
3	1 / 6 после центрифугирования	-	-	0,191	0,179

Центрифугирование смесей с ТФК позволяет получить расчетные значения оптической плотности растворов (D = 0,191), соответствующие только разбавлению растворителем (D = 0,179), что отражает повышенную вероятность образования осадка для ТФК.

Заключение

Исходя из вышесказанного, строение кислот и их растворимость в неполярном растворителе будет влиять на возможность образования комплексов с катализатором. Так, в ряду кислот БК-ПТК-ТФК возможность комплексообразования с катализатором уменьшается, а вероятность вовлечения его части в процесс осаждения возрастает и увеличение оптической плотности растворов St₂LCo с кислотами связано не с образованием нерастворимого комплекса с кислотами, а с выпадением труднорастворимых кислот в осадок при изменении соотношения ПК и ДМСО.

Следовательно, можно предполагать, что при длительном окислении ПК в присутствии St₃Co снижение концентрации активной формы катализатора в ходе процесса окисления в основном вызвано выпадением осадка нерастворимой ПТК, что приводит к уносу катализатора, находящегося в высшей степени окисления, а не за счет образования соли устойчивого комплексного соединения с металлом катализатора и лигандом образующихся кислот.

Тем не менее, в случае легкорастворимых моноосновных кислот или при наличии полярного растворителя при окислении при построении кинетической модели процесса следует учитывать процесс комплексообразования катализатора с кислотами, описываемый равновесными реакциями $R'COOH + Co^{+3}(OH)St_2 \leftrightarrow (R'COO^-)Co^{+3}St_2 + H_2O$

или $R'COOH + Co^{+2}(OH)St_2 \leftrightarrow (R'COO^-)Co^{+2}St_2 + H_2O$.

Список литературы

1. Кобальт-бромидная каталитическая система в ходе реакции жидкофазного окисления алкилбензолов в уксусной кислоте под действием молекулярного кислорода / Т. В. Бухаркина, С. В. Вержичинская, О. С. Гречишкина, Зинченко В.В., Сапожников В.И. // Материалы международной конференции молодых ученых по нефтехимии. — Российская академия наук Звенигород, 2018. XII Международная конференция молодых ученых по нефтехимии 17-21 сентября 2018 г., г. Звенигород — С. 298–302.
2. Т. В. Бухаркина, С. В. Вержичинская, В. В. Зинченко, А. Г. Федюшкина. Строение и взаимное превращение комплексов металлов переменной валентности в реакциях жидкофазного окисления этилбензола в апротонном растворителе. // Успехи в химии и химической технологии Издательство: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 33 (7 (217)):12–14, 2019.
3. Гречишкина О.С., Свистунова А.А. Методы анализа процесса жидкофазного каталитического окисления алкилароматических углеводородов Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 12 (193). С. 69-71.
4. Гринвуд Н. Химия элементов в 2 томах. Т. 1 и 2. / Н. Гринвуд, А. Эршо // Пер. с англ. В.А. Михайлова, Е.В. Савинкиной, Е.Э. Григорьевой, Н.М. Логачевой и др. — М.: Бинум. Лаборатория знаний, 2008. — Т. 1 666с, Т. 2 606с.;
5. М. Тоуб, Дж. Берджес Механизмы неорганических реакций / Пер. с англ. В.А.Михайлова, Е.В.Савинкиной, Е.Э. Григорьевой, Н.М. Логачевой и др. // М.: Бинум. Лаборатория знаний, 2014. —678с.

УДК

Абдурахимова В.А., Горлов А.С., Иванова А.Н., Шишанов М.В.

Исследование процесса термостабилизации полиакрилонитрильного волокна

Абдурахимова Виолетта Азизовна – студентка 3-го курса бакалавриата группы П-36 кафедры Химической технологии углеродных материалов и природных энергоносителей;

Горлов Андрей Сергеевич – студент 3-го курса бакалавриата группы П-36 кафедры Химической технологии углеродных материалов и природных энергоносителей;

Иванова Анастасия Николаевна – ассистент кафедры Химической технологии углеродных материалов и природных энергоносителей;

Шишанов Михаил Валентинович – к.т.н., и.о. заведующего кафедрой Химической технологии углеродных материалов и природных энергоносителей;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»

В статье был рассмотрен процесс термостабилизации углеродного полиакрилонитрильного волокна в различных средах. Первой серией экспериментов выступили опыты в кислороде воздуха при различных температурах от 200 до 300 °С. Структурные изменения отслеживались с помощью инфракрасной спектроскопии и подкреплялись полученной информацией об изменении плотностей образцов волокна. Вторая серия экспериментов показала, что использование азота в качестве среды ускоряет процесс преобразования нитрильной группы в циклические. Третьей серией опытов выступили эксперименты с предварительной стабилизацией волокна и последующим его окислением. Данная серия выгодно отличается от опытов в воздушной среде, поскольку использование азота в предстабилизации позволяет сократить общее время процесса окисления материала в 1,5 раза.

Ключевые слова: углеродное волокно, термостабилизация ПАН-волокна, качество углеродного волокна, термостабилизация углеродного волокна в азоте, процесс получения углеродного волокна на основе ПАН.

Investigation of the effect of nitrogen on the process of thermal stabilization of polyacrylonitrile fiber

Abdurakhimova V.A., Gorlov A.S., Ivanova A.N., Shishanov M.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article considered the process of thermal stabilization of carbon polyacrylonitrile fiber in various media. The first series of experiments were experiments in oxygen in the air at various temperatures from 200 to 300 °C. Structural changes were monitored using infrared spectroscopy and supported by the information obtained on changes in fiber sample densities. The second series of experiments showed that the use of nitrogen as a medium accelerates the process of converting the nitrile group into cyclic ones. The third series of experiments were experiments with the preliminary stabilization of the fiber and its subsequent oxidation. This series compares favorably with experiments in the air environment, since the use of nitrogen in pre-stabilization reduces the total time of the oxidation process of the material by 1.5 times.

Key words: carbon fiber, the thermal stabilization of PAN-fiber, quality of carbon fiber, the thermal stabilization of carbon fiber in nitrogen, the process of receiving carbon fiber based on PAN.

Введение

Углеродные волокна (УВ) на основе полиакрилонитрильного волокна (ПАН) обладают уникальными свойствами, а именно — высокими показателями модуля упругости и прочности при небольшом весе изделий на их основе, что делает возможным применение УВ в различных отраслях производства: от создания клюшек для хоккея до использования волокон в авиационной и космической промышленности. С 2015 года после введения санкций, закупка углеродных волокон в других странах стала невозможна. Исходя из большой потребности промышленности страны в данном материале, существует необходимость не только в интенсивном импортозамещении волокна и активном его производстве, но и в разработке новых способов его изготовления, которые в перспективе могут повысить экономическую эффективность, позволив удешевить и оптимизировать производство и улучшить качество УВ. Исследование отдельных переделов (стадий) изготовления данного материала

является актуальной задачей в настоящее время, поскольку может открыть путь к повышению эксплуатационных характеристик углеродного волокна за счет уточнения происходящих в процессе структурных изменений УВ в зависимости от различных параметров.

Одной из важнейших стадий изготовления углеродного волокна из ПАН является его термостабилизация, или так называемое окисление, в процессе которой происходят значительные структурные изменения в материале, в результате которых волокно приобретает неплавкость [1]. Данный передел является наиболее продолжительным и энергоемким в сравнении с остальными стадиями, что также говорит о целесообразности его оптимизации.

Процесс термостабилизации в классическом виде проводится в среде кислорода воздуха в диапазоне температур от 180 (200) до 300 °С. Этот передел необходим для подготовки сырья для последующей термообработки и обеспечения структурообразования. Как известно из литературных источников, во время

окисления происходит сшивка полимера, которая сопровождается реакциями дегидрирования и циклизации, как показано на рисунке 1, и характеризуется изменением объемной плотности волокна [1, 2]. Процесс является экзотермическим, продолжительность составляет около 80 минут.

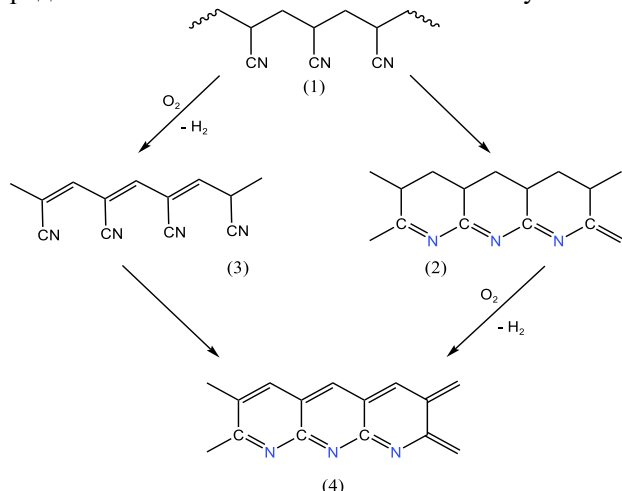


Рисунок 1. Реакции, протекающие в процессе термостабилизации ПАН-волокна.

Одним из способов интенсификации производства УВ был описан в работе [3], в которой было сделано предположение, что добавление перед основным окислением стадии предстабилизации волокна в азоте позволяет ускорить данный передел за счет того, что азот способствует накоплению циклизированных неароматических структур, которые в дальнейшем приводят к большей скорости взаимодействия волокна с кислородом за счет повышенной концентрации реакционноспособных групп и образованию стабилизированной структуры ПАН-волокна. Также к подобным выводам пришли авторы статей [4, 5], где рассматривалось ускорение окисления волокна при помощи УФ-облучения, гамма-облучения, плазменного облучения и азота, причем использование среды азота характеризовалось и эффективностью, и доступностью. Исходя из этого, представляется интересным более подробное рассмотрение химизмов процесса окисления в классической его форме, стабилизации волокна в среде азота и окисления волокна при комбинации двух сред (предстабилизация в азоте с последующим окислением кислородом воздуха).

Таким образом, целью настоящей работы является изучение протекающих структурных изменений волокна в процессе его термической стабилизации и выбор условий протекания окисления ПАН-волокна, обеспечивающих максимальную плотность волокна при минимальны временных затратах.

Экспериментальная часть

Для моделирования процесса термостабилизации в кислородной и нейтральной среде (в азоте), а также в последовательном изменении сред (сначала азот, потом кислород) использовалась печь термостабилизации (рис. 2). При помощи контрольно-измерительных приборов (ПИД-регулятор, термопара, вольтметр) был обеспечен равномерный нагрев

волокна с заданной скоростью подъема температуры $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ для всех опытов.

В реактор печи подавался газ – воздух и/или азот. Источником газового потока воздуха был компрессор, который позволил поддерживать объемный поток газа на уровне $50\text{ см}^3/\text{мин}$; азот же подавался из газового баллона с постоянным расходом $40\text{ см}^3/\text{мин}$.

В качестве анализируемого ПАН-волокна использовался прекурсор, используемый в качестве сырья для получения углеродного волокна под условным обозначением 3К (обозначение характеризует количество филаментов в жгуте). Волокно предварительно взвешивалось, далее наматывалось на пружину для обеспечения натяжения и формирования анизотропной структуры. Пружина с намотанным на нее волокном вставлялась в кварцевый реактор, который находился в холодной печи. С левой стороны печи в реактор начинали подавать газ, с правой стороны реактор был соединен шлангом со склянкой Дрекселя. По достижении заданной температуры, волокно выдерживали 45 минут в первых двух сериях опытов в воздушной и азотной средах. В опыте с предварительной стабилизацией материал обрабатывался 10 минут в среде N_2 , после чего переключали на воздушный поток и выдерживали еще 20 минут.

Эксперименты были проведены при температурах 200°C , 235°C , 250°C , 270°C , 300°C для отслеживания химизма (структурных превращений материала) в процессе термостабилизации путем ИК-спектроскопии. По окончании процесса, волокно сразу же извлекали из печи и измеряли массу полученного образца. После чего образцы отправлялись на измерение объемной плотности. Полученные данные отражены в таблицах 1-2.

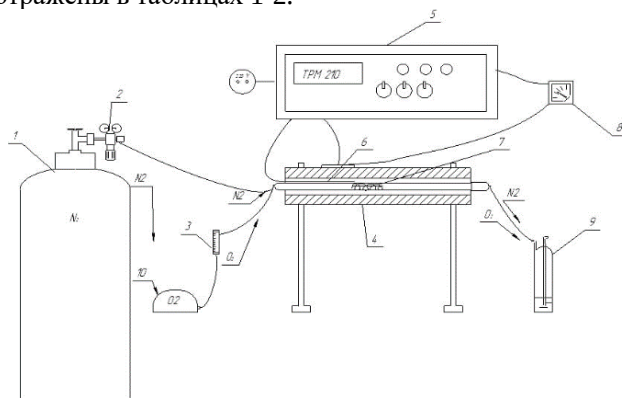


Рисунок 2. Технологическая схема процесса термостабилизации ПАН-волокна в кислороде и азоте поочередно: 1 – баллон с азотом, 2 – двухступенчатый регулятор давления, 3 – ротаметр, 4 – печь термостабилизации, 5 – ПИД-регулятор, 6 – термопара, 7 – пружина с волокном под натяжением, 8 – вольтметр, 9 – склянка Дрекселя, 10 – компрессор воздушный.

Результаты и обсуждение

Во время анализа полученных данных в экспериментах с кислородом воздуха путем ИК-спектроскопии (рисунок 3) очевидно, что в

процессе окисления волокна параллельно происходят реакции дегидрирования и циклизации, которые в дальнейшем приводят к стабилизированной структуре ПАН за счет преобразования линейной структуры полиакрилонитрила в так называемую лестничную, сохраняющую неплавкость и негорючесть при дальнейшей карбонизации. Графически это представлено на рисунке 1 структурами 2-4, которые отвечают дегидрированной, зацикленной и стабилизированной структурам ПАН-волокна соответственно, и рисунке 3 пиками, соответствующих определенным химическим связям. Расшифровка спектров указана в таблице 1, где представлены связи, характерные общим тенденциям протекания реакций при термостабилизации в среде кислорода воздуха.

Поскольку термоокисление сопровождается уплотнением волокна, плотность является одним из важнейших качественных, физических показателей получаемого продукта. Так, в результате проведенных

экспериментов по исследованию окисления ПАН-волокна в среде кислорода воздуха были получены данные об изменении его массы и плотности в зависимости от температуры выдержки (таблица 2, рис.4-а).

По данным таблицы 1 и рисунка 3 видно, что при повышении температуры процесса происходит последовательная перестройка волокна согласно схеме на рисунке 1, которая характеризуется колебанием нитрильной группы и ее преобразованием в связи $C=N-$ и $C-N=$. При этом в структуре волокна накапливались ароматические связи, характеризующие стабилизированную структуру материала. Резкое изменение массы волокна в процессах при температурах 270 и 300 °C характеризуется усадкой материала в связи его структурной перестройки и уменьшения азотсодержащих соединений (рисунки 3, 4-а).

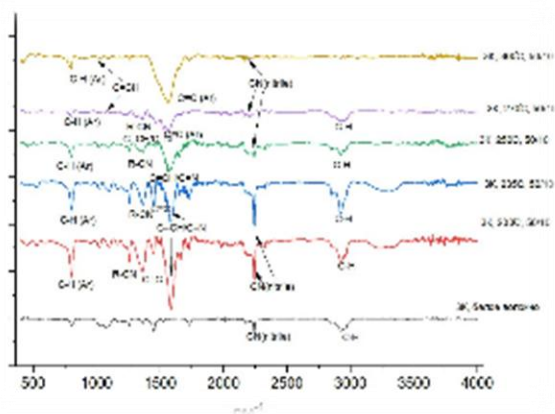


Рисунок 3. ИК-спектры ПАН-волокна, окисленных в среде кислорода воздуха при различных температурах.

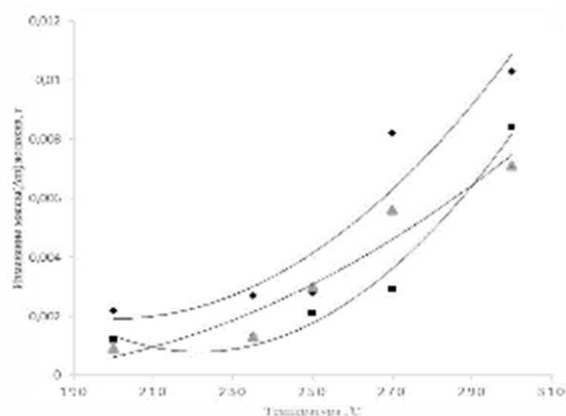


Рисунок 4. Изменение массы ПАН-волокна 3К в зависимости от температуры выдержки: а) – атмосфера воздуха; б) атмосфера N_2 ; в) атмосфера N_2 + воздух

Таблица 1. Общие закономерности изменения структуры ПАН-волокна 3К на ИК-спектрах.

Длина волны, см ⁻¹	Хим. связи	Белое волокно	200 °C			235 °C			250 °C			270 °C			300 °C		
			O ₂	N ₂	O ₂ +N ₂	O ₂	N ₂	O ₂ +N ₂	O ₂	N ₂	O ₂ +N ₂	O ₂	N ₂	O ₂ +N ₂	O ₂	N ₂	O ₂ +N ₂
3410-3390	Aryl-NH-R	–	–	–	–	–	–	–	–	+	БП	–	–	+	–	+	МП
~ 3600	–O–H	–	+	–	–	+	–	–	+	+	–	+	+	–	+	+	–
2850-2930	–C–H	+	+	+	–	+	–	–	+	+	–	+	+	–	+	+	–
2200-2240	–C≡N	+	+	БП*	+	+	–	–	+	+	–	+	МП*	+	–	–	+
1550-1568	C=C (ar)	–	+	–	+	+	–	+	+	–	+	+	–	+	БП	–	+
1580-1620	R–C=N	–	+	БП	+	+	–	+	+	БП	+	МП	+	БП	–	БП	БП
1410- 1380	R–NO ₂	–	–	–	–	–	–	+	–	–	+	–	–	–	–	–	–
1304-1360	–C–N=	–	+	–	–	+	–	+	+	+	+	+	+	БП	–	БП	БП
~ 1200	–C–O–O–H	–	+	–	+	+	–	+	+	+	+	+	+	+	+	БП	+
730-760	C–H (ar)	–	+	МП	+	+	+	+	+	+	+	+	БП	+	–	+	БП

*БП – большой пик, МП – малый пик.

Таблица 2. Изменение массы и плотности с возрастанием температур выдержки ПАН-волокна.

№ п/п	Температура выдержки, °С	Среда O ₂		Среда N ₂		Среда N ₂ +O ₂	
		%	Плотность, г/см ³	%	Плотность, г/см ³	%	Плотность, г/см ³
1	-	-*	0,829 ± 0,0210	-**	0,829 ± 0,0210	-***	0,829 ± 0,0210
2	200	-2,15	1,0745 ± 0,0290	-3,97	0,9224 ± 0,0327	-1,78	0,9624 ± 0,0240
3	235	-2,30	1,2802 ± 0,0365	-4,94	1,3478 ± 0,0952	-2,33	1,3203 ± 0,0743
4	250	-3,79	1,9401 ± 0,1795	-5,06	1,5669 ± 0,1813	-5,57	2,5557 ± 0,7716
5	270	-5,31	1,7790 ± 0,1370	-15,36	1,4452 ± 0,2361	-11,25	2,1871 ± 0,3744
6	300	-16,22	1,5714 ± 0,0775	-19,73	1,7136 ± 0,2150	-14,98	3,1970 ± 1,2856

* - неокисленный образец ПАН-волокна для сравнения; процесс термостабилизации выполнялся при расходе воздуха 50 см³/мин и скорости нагрева 10 град./мин.

** - неокисленный образец ПАН-волокна для сравнения; процесс термостабилизации выполнялся при расходе азота 40 см³/мин и скорости нагрева 10 град./мин.

*** - неокисленный образец ПАН-волокна для сравнения; процесс термостабилизации выполнялся при расходе азота 40 см³/мин и воздуха 50 см³/мин и скорости нагрева 10 град./мин.

По приведенным данным о плотностях можно говорить о эволюции данного параметра в зависимости от температуры процесса, а наибольшее накопление плотности в процессе происходило в результате выдерживания ПАН-волокна при 250 °С (1,9401 ± 0,1795 г/см³).

Из общего распределения пиков можно сделать вывод, что при повышении температуры термостабилизации волокна в среде кислорода происходит образование связей C–C (ar) и постепенное удаление азота из химической структуры волокна, причем требуемая ароматизация волокна протекает свыше 250 °С. Из этого следует, что проводить термостабилизацию ПАН-волокна ниже 250 °С нецелесообразно, так как стабилизированное волокно будет недостаточно ароматизированным и низкоплотным, а проведение процесса при 300 °С

позволяет практически полностью убрать азотсодержащие соединения из структуры материала.

Данные, полученные из серии экспериментов термической стабилизации в среде азота показали, что наибольшее накопление плотности достигается при температурной выдержке 300 °С (1,7136 г/см³) (таблица 2). Результаты ИК-спектроскопии дают основание полагать, что использование азота в качестве среды при проведении термостабилизации ПАН-волокна ускоряет процесс преобразования нитрильной группы –C≡N в циклические C=N– и C–N= (рисунок 5, таблица 1), что оказывает влияние на изменение массы волокна, интенсифицируя ее потерю (рисунок 4-б). Наличие кислородсодержащих соединений в структуре материала может объясняться тем, что в опытах был использован технический азот, в котором содержание кислорода могло превышать 2%.

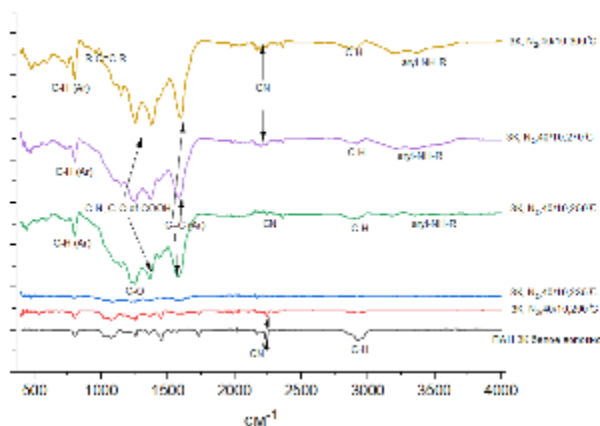


Рисунок 5. ИК-спектры ПАН-волокна, термообработанных в среде азота при различных температурах.

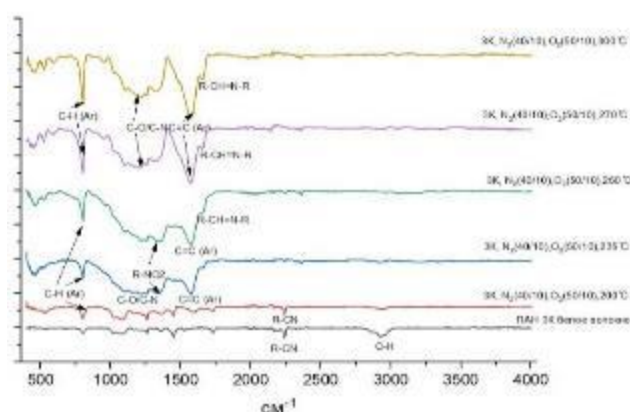


Рисунок 6. ИК-спектры ПАН-волокна, термообработанного в среде азота и в дальнейшем окисленного в кислороде воздуха

По полученным данным из серии опытов с 10-минутной предстабилизации в азоте и дальнейшим 20-минутным окислением ПАН-волокна в среде кислорода воздуха при различных температурах видно, что при сокращении общего времени выдержки (с 45 до 30 минут) идет значительное сглаживание пиков при длинах волн $\sim 1000\text{--}1400\text{ см}^{-1}$; при этом удаление нитрильной группы идет более интенсивно, чем в первой серии опытов стабилизации волокна в воздушной среде.

Это может говорить том, что комбинация стадий окисления в различных средах позволяет сократить время реакций циклизации и образования стабильной структуры ПАН-волокна (рисунок 6, таблица 1), однако полного удаления гетероатомов не происходит – на спектре, соответствующем процессу при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ все еще наблюдается пик, характерный для кислород- или азотсодержащих соединений. Это иллюстрирует необходимость дополнительных исследований влияния таких факторов на процесс, как использование технического азота в предстабилизации и соотношение времен стадий в нейтральной и окислительной средах.

Значения плотностей подтверждают описанные структурные изменения (таблица 2). Поскольку их стандартное отклонение достаточно велико, мы не можем говорить о полной достоверности этих данных, и этот параметр следует также уточнить в дальнейших работах другими методами.

Заключение

Проведенное исследование подтвердило, что термостабилизация ПАН-волокна играет важную роль в приобретении волокном неплавкости и негорючести, что помогает ему выдерживать более жесткие термические условия в дальнейших переделах. Так как эта стадия является самой длинной в производственном цикле, ее интенсификация с помощью предварительной стабилизации в среде азота является актуальным

направлением исследований. Проведенные эксперименты показали, что использование азота в данном процессе сокращает время преобразования нитрильной группы в связи $\text{C}=\text{N}-$ и $\text{C}-\text{N}=\text{}$. В последующих работах планируется более подробное изучение передела с предстабилизацией в среде азота для дальнейшего изучения происходящих структурных преобразований и подбора оптимальных условий проведения процесса окисления материала.

Благодарности

Авторы выражают свою благодарность Центру коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева за помощь в проведении анализа ДТ (исследование плотности ПАН-волокна) и представителям кафедры физической химии – Райтману Олегу Аркадьевичу и Селивантьеву Юрию Михайловичу за помощь в проведении ИК-спектроскопии.

Список литературы

1. Morgan P. Carbon fibers and their composites. Boca Raton, 2005. 1st Edition. 1200 p.
2. Симамура С. Углеродные волокна / Пер. Ю.М. Товмасын, Э.С. Зеленский. М.: Мир, 1987
3. Трофименко Е.А., Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В. Гаврилов Ю.В. Кинетическая модель термостабилизации полиакрилонитрильных волокон в атмосфере азота // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2021. № 396(6). С. 129–135.
4. Wei Dang, Jie Liu. Structural Transformation of Polyacrylonitrile (PAN) Fibers during Rapid Thermal Pretreatment in Nitrogen Atmosphere // Polymers. 2020. № 12. Pp. 1-12
5. Shahram Arbab, Ahmad Zeinolebadi. A Procedure for Precise Determination of Thermal Stabilization Reactions in Carbon Fiber Precursors // Polymer Degradation and Stability. 2013; № 98(12). Pp. 2537-2545.

УДК 542.06

Ибатов Я.А., Качаева А.С., Горбунова С.А., Воронов М.С.

Исследование алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла этиленгликолем**Ибатов Ярослав Алексеевич**, аспирант кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза; ya.ibatov@mail.ru**Качаева Анастасия Сергеевна**, студент 1 курса магистратуры кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза;**Горбунова Светлана Анатольевна**, студент 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза;**Воронов Михаил Сергеевич**, к.х.н., доцент кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9

Работа посвящена изучению особенностей реакции алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем, продуктами которой являются биосмазочные материалы. Показано отсутствие протекания некаталитической реакции. Рассмотрено влияние параметров процесса на выходы моноэфиров и диэфиров жирных кислот и этиленгликоля.

Ключевые слова: метиловые эфиры жирных кислот, биодизель, этиленгликоль, алкоголиз, смазочные материалы.

Investigation on sunflower oil fatty acid methyl ester alcoholysis using ethylene glycol

Ibatov Y.A., Kachaeva A.S., Gorbunova S.A., Voronov M.S.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The work is devoted to studying the characteristics of the reaction of alcoholysis of methyl esters of fatty acids with ethylene glycol, the products of which are biolubricants. The absence of a non-catalytic reaction was shown. The influence of reduced pressure and the use of an azeotroping agent on the yields of monoesters and diesters of fatty acids and ethylene glycol is considered.

Key words: fatty acid methyl esters, biodiesel, ethylene glycol, alcoholysis, lubricants.

Введение

Одним из направлений производства альтернативных биоразлагаемых продуктов выступает производство смазочных материалов на основе растительных жиров. Они обладают рядом преимуществ над смазками нефтяного происхождения: низкое давление паров, возможность регулировать вязкость и индекс вязкости путем выбора типа жирового сырья и структуры полиола, низкое загрязнение окружающей среды [1].

Известным способом получения биосмазочных материалов является метод прямой этерификации свободных жирных кислот и полиолов, однако ему свойственны следующие недостатки: образование побочных продуктов олигомеризации жирных кислот, а также полиолов, которое приводит к ухудшению свойств смазок и увеличению их токсичности [2-3]. С другой стороны, более перспективным выглядит метод основно-каталитического алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) с полиолами [4].

Для изучения влияния условий процесса на ход реакции была выбрана система МЭЖК, этиленгликоль (ЭГ) и основной гомогенный катализатор КОН. Процесс протекает по последовательно-параллельной схеме с промежуточным образованием моноэфира и

завершается диэфиром этиленгликоля. Схема реакции показана на рисунке 1.

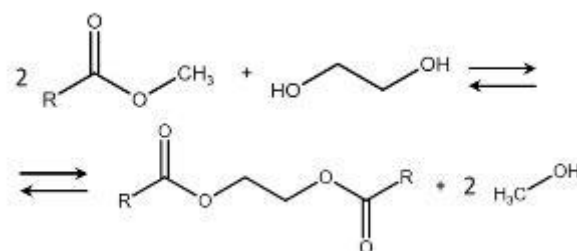


Рис.1. Суммарная реакция процесса алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот этиленгликолем.

Экспериментальная часть

Данная работа включает исследования возможности протекания некаталитического алкоголиза МЭЖК с этиленгликолем, протекание основно-каталитической этерификации при различном отношении реагентов, при наличии азеотропообразователя и при пониженном давлении.

В качестве материалов были использованы этиленгликоль, метиловые эфиры жирных кислот, полученные в лаборатории из подсолнечного масла, основной гомогенный катализатор — КОН. Использовали толуол в качестве гомофазного азеотропообразователя (двухкомпонентный азеотроп

метанол-толуол, $T_{\text{кип}}=63,8^{\circ}\text{C}$, 69% масс. — метанол, 31% масс. — толуол). Количественный анализ МЭЖК, моно- и диэфиров этиленгликоля проводили методом газожидкостной хроматографии.

Эксперименты проводили с общей загрузкой реакционной массы 30 г, концентрация катализатора 1,0 масс. % от реакционной массы, стандартное мольное соотношение МЭЖК к этиленгликолю принято стехиометрическим 2 к 1. Для проведения

реакции в лабораторном стакане растворяли КОН в этиленгликоле при температуре 50 - 60°C в течение 5-10 мин, разогревали МЭЖК в трехгорлой колбе до температуры реакции, добавляли раствор КОН в этиленгликоле в колбу и принимали этот момент за начало реакции. Образующийся в ходе реакции метанол конденсировали и собирали в насадке Дина-Старка. Условия экспериментов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Условия экспериментов

Описание	Время синтеза, мин	Температура, °C	МЭЖК : ЭГ	Давление, мм рт. ст.
Некат.	2400	170	2:1	760
Стандартный	120	120	2:1	760
Избыток ЭГ	120	120	1:2	760
Азеотропообразователь	120	100	2:1	760
Пониженное давление	60	80	2:1	20

Опыт с азеотропообразователем проводили с добавлением 50% избытка толуола относительно максимального теоретического выхода метанола, температуру поддерживали равной 100°C для предотвращения интенсивного уноса толуола. Опыт при пониженном давлении осуществляли на роторном испарителе при интенсивном вращении колбы для эффективного удаления метанола, температуру поддерживали равной 80°C ввиду использования водяной бани для обогрева колбы, давление постепенно снижали до 20 мм рт. ст.

В результате проведенных экспериментов показано, что некаталитический алкоголиз МЭЖК и этиленгликоля практически не протекает в течение 40 ч при интенсивном нагреве, общий выход эфиров составляет менее 5%. В то же время при наличии 1,0 масс. % КОН реакция идет при меньшей температуре и выходами моноэфира — 14,7% и диэфира — 9,6% по МЭЖК. Сравнение выходов моно- и диэфиров в некаталитической и основно-каталитической реакциях представлены на рисунке 2.

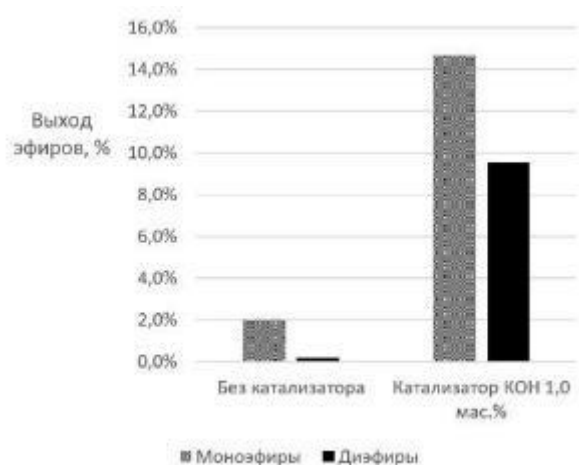


Рис. 2. Сравнение наличия катализатора на выход моно- и диэфиров этиленгликоля.

Изменение мольного соотношения МЭЖК и этиленгликоля в сторону избытка спирта приводит к существенному росту выхода моноэфира при сохранении выхода диэфира. При мольном отношении МЭЖК:ЭГ, равном 1:2, выход моноэфира — 35,1%, выход диэфира — 9,6% по МЭЖК. По окончании опыта реакционная масса расслоилась на две фазы. Верхняя фаза содержит МЭЖК, моно- и диэфиры этиленгликоля; нижняя фаза — этиленгликоль со следовым количеством эфиров. Из опыта можно сделать вывод, что концентрация спирта в реакционной массе значительно увеличивает скорость ее протекания. Сравнение выходов моно- и диэфиров при разных мольных соотношениях реагентов представлены на рисунке 3.

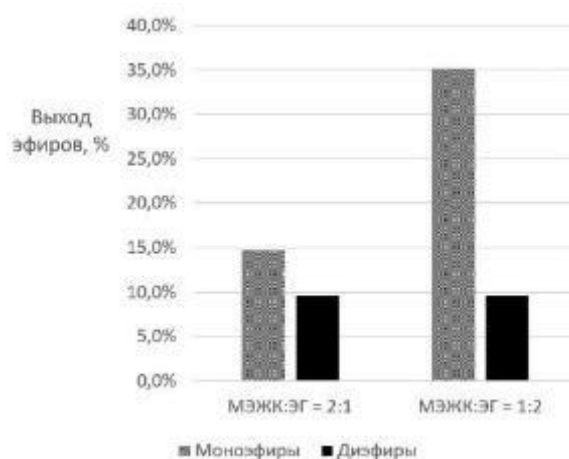


Рис. 3. Влияние мольного отношения МЭЖК:ЭГ на выход моно- и диэфиров этиленгликоля.

Применение азеотропообразователя практически не влияет на протекание алкоголиза. Выход моноэфира — 12,4%, выход диэфира — 6,7% по МЭЖК. Это обусловлено, вероятно, недостаточным количеством толуола для полного отвода паров метанола. Пониженное давление приводит к существенной интенсификации алкоголиза. Выход

моноэфира — 10,4%, выход диэфира — 50,1% по МЭЖК. Сравнение выходов моно- и диэфиров при использовании азеотропообразователя и при пониженном давлении представлены на рисунке 4.

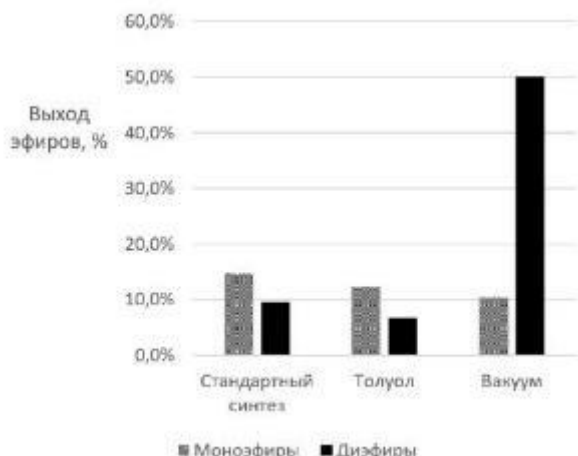


Рис.4. Влияние азеотропообразователя и пониженного давления на выход моно- и диэфиров этиленгликоля.

Выводы

Таким образом, в работе показано, что на изменение состава продуктов реакции существенное влияние оказывает увеличение концентрации этиленгликоля и пониженное давление. Поиск путей

интенсификации процесса для получения высокого выхода диэфиров этиленгликоля является предметом дальнейших исследований.

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева "Приоритет-2030".

Список литературы

1. Godfred Appiah, Samuel Kofi Tulashie, Ephraim Edem Amoah Akpapi, Eldon R. Rene, Daniel Dodoo. Biolubricant production via esterification and transesterification processes: Current updates and perspectives // Energy Research. – 2021. – Т. 46. – №. 4. – С. 3860 – 3890.
2. Hiware S. B., Gaikar V. G. Solvent-free esterification of stearic acid and ethylene glycol with heterogeneous catalysis in a stirred batch microwave reactor // SN Applied Sciences. – 2020. – Т. 2. – С. 1-9.
3. N.K. Attia, S.A. El-Mekkawi, O.A. Elardy, E.A. Abdelkader. Chemical and rheological assessment of produced biolubricants from different vegetable oils // Fuel. – 2020. – №. 271.
4. Ноговицына В.С. и др. Особенности технологии получения биоразлагаемых смазочных масел на основе эфиров триметилпропана и жирных кислот растительных масел // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – №. 7. —С.82-83.

УДК 662.741

Шишанов М.В., Лучкин М.С., Касаткин М.А., Гильмханова М.И., Муравьева К.А.

Пути интенсификации процесса коксования каменных углей

Шишанов Михаил Валентинович – к.т.н., исполняющий обязанности заведующего кафедрой химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов;

Лучкин Максим Сергеевич – главный специалист ПО ПИШ ХИМ;

Касаткин Максим Алексеевич – студент бакалавриата группы П-36 кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов; makskasatkinvans@gmail.com.

Гильмханова Милана Ильдаровна – студентка бакалавриата группы П-36 кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов;

Муравьева Кристина Александровна – студентка бакалавриата группы П-36 кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Статья посвящена коксу, как компоненту, используемому при выплавке чугуна, его характеристикам, влияющих на доменный процесс, а также основным показателям, применимым для оценки его качества. Рассмотрены возможные пути интенсификации процесса в условиях нынешней сырьевой базы и использования старого оборудования на территории России. А также для внедрения выбранного метода и возможности в будущем быстро реагировать на изменение режима работы печей, предложен перспективный метод экспресс-анализа для определения основных характеристик кокса.

Ключевые слова: металлургический кокс, показатели качества кокса, CSR, CRI, интенсификация.

Ways to intensify the coking process of hard coal

Shishanov M.V., Luchkin M.S., Kasatkin M.A., Gilmhanova M.I., Muraveva K.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article is dedicated to coke as a component used in iron smelting, its characteristics influencing the blast furnace process, as well as the main indicators applicable for assessing its quality. Possible ways of intensifying the process under the current raw material base conditions and the use of old equipment in Russia are considered. Additionally, in order to implement the chosen method and have the ability to quickly respond to changes in furnace operation modes in the future, a promising method of express analysis is proposed to determine the main characteristics of coke.

Keywords: metallurgical coke, coke quality indicators, CSR, CRI, intensification.

Введение

В настоящее время на территории Российской Федерации наблюдается рост потребности в стали и, как следствие, развитие металлургической отрасли. Связано это с реализацией инфраструктурных проектов, а также увеличением ее потребления в строительстве и промышленности.

Кокс — это целевой продукт процесса коксования, получаемый путем высокотемпературной обработки (1100 - 1300°C) каменного угля различных марок без доступа воздуха в течение 14-18 часов. Как известно, металлургический кокс является основным компонентом в процессе выплавки чугуна, из

которого в дальнейшем получают сталь. Кокс выполняет сразу несколько функций в доменном процессе: а) обеспечивает необходимое количество тепла для ведения процесса; б) участвует в реакции получения газа-восстановителя; в) создает проницаемость шихты для прохождения газов, чугуна и шлака.

Температура в ходе доменного процесса доходит до 2000°C. Как показано в таблице 1, необходимое тепло обеспечивается при сжигании части кокса (реакция 1). Для получения железа и руды (реакции 3-6) требуется восстановитель CO, он получается в ходе взаимодействия продукта горения кокса CO₂ и самого кокса (реакция 2).

Таблица 1. Реакции в доменной печи и их влияние на процесс.

Влияние на процесс	№ п/п	Реакция
Получение большого количества тепла	1	$C + O_2 = CO_2 + 410 \frac{\text{МДж}}{\text{кмоль}}$
Образование газа-восстановителя	2	$CO_2 + C = 2CO - 165,8 \frac{\text{МДж}}{\text{кмоль}}$
Основные этапы восстановления железной руды до железа	3	$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2$
	4	$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$
	5	$FeO + CO = Fe + CO_2$
	6	$Fe_3O_4 + CO = 3Fe + 4CO_2$

От качества получаемого кокса будет зависеть его расход в доменном процессе и производительность печи [1]. Также, максимальную эффективность процесса обеспечивает интенсивность и ровность хода доменной печи при минимально возможном расходе кокса [2].

На сегодняшний день по-прежнему основной проблемой остается нехватка новых работ и структурированных данных о показателях качества кокса и методах интенсификации процесса коксования, так как каждый коксогазовый завод применяет различное оборудование, работающее при различных режимах. Нельзя забывать о состоянии нынешней сырьевой базы и старом печном фонде, что накладывает такие ограничения на совершенствование процесса, как сложность внедрения в технологический процесс и непостоянный состава угля на хранении.

Целью данной работы являются определение современных подходов к интенсификации процесса коксования и выделение самого перспективного метода для внедрения на коксохимических предприятиях страны, с точки зрения качества получаемого кокса.

Обзорная часть

Для выявления закономерностей того, какие показатели определяют качество кокса и, что ожидать от будущих требований к ним, были исследованы более 100 статей и пособий в области коксохимии и металлургической промышленности в период от 1960 до 2024 годов.

В пособии [2] был рассмотрен вопрос интенсификации процесса коксования на основе технологий и сырьевой базы тех лет. М. Г. Скляр был выведен следующие физико-химические характеристики, на которые он опирался, чтобы выдвинуть предложение о том, что является качественным коксом: влажность, зольность, содержание серы. Уже в этой работе поднимался вопрос о реакционной способности, дробимости и газопроницаемости кокса.

Несмотря на нехватку материала о вышеизложенных характеристиках в пособии [2], авторам было известно, что при низких показателях

реакционной способности, реакция с CO_2 происходит медленнее, что позволяет создать большой по сечению объем горения кокса и, следовательно, движение железной руды и самого кокса происходит более равномерно. Но чем выше будет реакционная способность, тем быстрее и больше будет происходить взаимодействие с CO_2 , как следствие, унос кокса и унос CO с попутными газами в верхнюю часть домны, где из-за пониженных температур восстановление руды становится невозможным. Подтверждение этому можно найти в работе Витькиной Г. Ю. [3], где приводится зависимость производительности и расхода печи от реакционной способности.

Физико-механические характеристики M40 (дробимость) и M10 (истираемость) позволяют представить поведение кокса в доменной печи. Для определения прочностных характеристик проводят испытание образцов кокса в специальном барабане [4]. Показатель M40 отвечает за общую прочность кокса и определяется массой частиц размером > 40 мм, оставшихся после проведения испытания на механическое воздействие. M10 — характеристика кокса, также определяющая его прочность, но показывает стойкость частиц к истиранию (показывает склонность кокса к образованию так называемой пыли), и определяется как массовая доля частиц размером менее 10 мм, полученных после влияния на них механического воздействия [4].

Со временем показатель M40 был заменен на показатель M25, что может свидетельствовать о том, что уже в 1976 году наблюдался рост требований к качеству производимого кокса.

Таким образом, были выделены следующие показатели технического анализа, применяемые к качественному коксу в конце 1970-х годов.

В течение многих лет были выпущены работы, посвященные техническим характеристикам металлургического кокса, однако каждая из них уделяла особое внимание различным параметрам [5,6,7]. В работе [8], посвященной инновациям в производстве доменного кокса, выделяются следующие характеристики и требования к ним, представленные в таблице 3.

Таблица 2. Показатели свойств доменного кокса и его нормы в 1976 году.

Характеристика, ед.изм.	Зольность, %	Сернистость, %	M25, %	M10, %	Влажность, %	Содержание класса $< 20\text{мм}$, %	Содержание класса $> 80\text{мм}$, %
Требования	$<10,6$	$<2,0$	>80	$<9,0$	$<4,0$	$<4,0$	10

Таблица 3. Показатели свойств доменного кокса и его нормы в 2015 году.

Характеристика, ед.изм.	Зольность, %	Сернистость, %	M25, %	M10, %	Выход летучих веществ, %	Размер куска, мм	CRI, %	CSR, %
Требования	$<5,0$	$<4,0$	>90	$<7,0$	0,8	40-60	<28	>65

Как видно из таблиц 2 и 5, требования к металлургическому коксу изменились, однако некоторые показатели, такие как содержание классов менее 20 и более 80 мм уже не применяются при

описании свойств кокса. При сравнении значений характеристик, можно заметить некоторые изменения: а) содержание золы стало меньше, так как ее содержание приводит к пониженной прочности

кокса и уменьшению производительности доменной печи [9]; б) изменение показателей M25 и M10 указывает на повышенное требование к прочности кокса, это необходимо для составления прочного каркаса кокса и железной руды, а также обеспечивает хорошую газопроницаемость и ровный ход печи.

Однако, нельзя не заметить понижение требований к содержанию серы несмотря на то, что она негативно влияет на производительность печи [10]. Это связано с истощением сырьевой базы, что привело к изменению параметра на несколько единиц, но в то же время позволило использовать добавки при подготовке шихты для получения кокса, чтобы улучшить другие характеристики.

Самое важное изменение — это появление «горячих» характеристик кокса: CSR и CRI. Данные показатели позволяют предсказать поведение кокса в доменной печи, и именно на их основе, предложены различные пути интенсификации процесса коксования.

Coke Reactivity Index (CRI) показывает то, с какой скоростью будет происходить взаимодействие кокса с CO_2 , и определяется отношением массы, прореагировавшей с CO_2 к общей массе загрузки, при температурах около 1100°C [11]. Принято считать, что чем меньше CRI, тем лучше кокс, так как от его реакционной способности будет зависеть скорость взаимодействия кокса с CO_2 (реакция 2) и, как следствие, какое количество продуктов данной реакции пойдет на восстановление железной руды, а какое уйдет вместе с попутными газами. Стоит отметить, что CRI является численной интерпретацией реакционной способности, упомянутой в пособии [2], и позволяет точно определить качество получаемого кокса.

Coke Strength after Reaction (CSR) показывает прочность кокса после реакции с CO_2 , измеряется в процентах и определяется массой частиц размером более 9,5 мм, оставшихся после проведения испытания на прочность [12]. Чем больше показатель CSR, тем качественнее кокс, так как большая прочность обеспечивает устойчивость кусков кокса в ходе доменного процесса, что позволяет обеспечить плавный ход доменной печи. Также повышение CSR на 1% позволяет уменьшить расход кокса на тонну выплавляемого чугуна на 0,22% [13].

Роль CSR и CRI при изучении процесса коксования очень высока. При высоком значении CRI происходит выделение большего количества CO , которое не успевает восстановить руду и уходит вместе с попутными газами из домны, тем самым приходится увеличивать расход кокса. При низком значении CSR куски кокса будут разрушаться под действием своей массы и массы руды, что приведет к большему угару кокса за счет увеличения реакционной поверхности и его неравномерному распределению по объему домны.

Преимуществом использования данных параметров, является их функциональная зависимость с другими характеристиками

технического анализа. Одна из основных, это зависимость CSR от CRI [14]:

$$CSR = -1,77 \cdot CRI + 113,43 \quad (1)$$

Также существуют зависимости выхода летучих веществ, зольности, сернистости и физико-механических свойств кокса от CSR и CRI [15]. К сожалению, некоторые зависимости в работе [15] имеют больше предсказательный характер, чем расчетный, предположительно, это связано с разностью состава шихты в каждой загрузке коксовой печи. Если проводить исследования для выявления закономерностей показателей минеральной части угля и других показателей технического анализа от CSR и CRI можно выделить точные зависимости, что позволит в будущем быстро определять свойства и качество кокса. Начало этого исследования положено в работах [15,16] и требует дальнейшего рассмотрения.

При сравнении данных технического анализа в различных работах [5,6,7] можно заметить, что требования к доменному коксу возрастают, а проблемы истощения сырьевой базы угля марками К и ОС, а также устаревание оборудования, все еще актуальны. На основе изученных в ходе исследования работ выделены возможные пути интенсификации процесса коксования в наше время. Основные методы интенсификации, которые можно внедрить на коксовые заводы России на данный момент выделяют следующие: а) брикетирование мелких фракций кокса; б) режим коксования; в) подготовка шихты.

Брикетирование мелких фракций кокса, являясь методом интенсификации, позволяет получать брикеты размером от 20 до 50 мм, состоящие из коксовой мелочи и коксовой пыли. Это позволяет использовать кокс в полном объеме, то есть, за счет переработки мелких фракций, увеличить общую долю качественного кокса, полученного за один процесс [17].

Правильно подобранный режим коксования, а именно конечная температура процесса позволяет получить кокс лучшего качества. В работе [18] рассматриваются зависимости производительности печей по выходу качественного кокса и его содержание в объеме коксового пирога на основе 1D и 2D моделей. При более высоких температурах наблюдается повышение объемного содержания качественного кокса во всем объеме. Однако за счет более длительного прогрева и увеличения времени процесса соответственно, производительность печи снижается. Считается, что средняя температура равная 1100°C является оптимальной для всего процесса. При данной температуре наблюдается высокая производительность качественного кокса.

Предварительная подготовка шихты может включать в себя несколько способов: смешение углей различных марок в определенном соотношении, механическая обработка и использование добавок. Использование нефтяных коксующихся добавок получает распространение за счет повышения глубины переработки нефти. Добавка представляет собой нефтяной полукок, полученный в ходе

процесса полукоксования на нефтеперерабатывающих заводах. В работе [8] изучена перспектива применения данных добавок для производства кокса повышенного качества, при том, что уже в 2015 году данный метод использовался на семи российских заводах. Также ее применение не

требует дополнительного оборудования для введения добавки в шихту, что делает этот метод одним из простых в использовании на действующих предприятиях. В таблице 4 представлено сравнение свойств коксов, полученных на основе каменного угля и коксующейся добавки [19].

Таблица 4. Состав шихты с использованием НКД и свойства полученного кокса.

№ п/п	Состав шихты	CRI, %	CSR, %	Содержание серы, мас. %
1	Угольная шихта – 100%	32,0	52,0	0,52
2	Шихта 95% + НКД 5%	31,2	54,6	—
3	Шихта 85% + НКД 15%	29,1	56,0	—
4	Шихта 70% + НКД 30%	27,5	58,9	—
5	Шихта 50% + НКД 50%	26,1	63,6	—
6	Шихта 30% + НКД 70%	23,6	66,7	—
7	Шихта 5% + НКД 95%	19,7	72,1	3,8

(НКД – нефтяная коксующаяся добавка)

Как показано в таблице 4, повышенное содержание нефтяной коксующейся добавки, позволяет улучшить показатели CSR и CRI, но в то же время приводит к большему содержанию серы, что негативно влияет на качество кокса. Поэтому использование НКД на производстве ограничено 3-15 мас. %. Также данный метод позволяет уменьшить в угольной шихте содержание коксующихся марок.

Следует отметить, что для эффективного выбора и внедрения способа интенсификации требуется разработка метода экспресс-теста для определения качественных показателей кокса, так как существующие методы определения CSR и CRI по ГОСТ Р 54250-2023 (ИСО 18894:2018) «Кокс. Метод определения индекса реакционной способности кокса (CRI) и прочности кокса после реакции с CO₂ (CSR)», имеют ряд недостатков, а именно, проведение полного анализа требует достаточно много времени, методы являются разрушающими, требуется специальное оборудование, и условия, и, как следствие, дополнительные затраты, такие как инертная среда и высокотемпературная печь. В связи с этим был предложен перспективный экспресс-метод определения CSR и CRI на основе отношения площадей под пиками G и D, полученными при обработке спектра комбинационного рассеивания с образцов кокса из разных партий, и отвечающих за степень графитоподобия (организованности, упорядоченности) образца, и степень дефектности структур соответственно [20].

Использование данного метода анализа позволит быстро реагировать на изменения в технологическом режиме работы коксовых батарей и, как было сказано выше, позволит эффективно подобрать метод интенсификации процесса за счет быстрого определения характеристик кокса, что позволит сократить время проведения испытаний на коксовой печи при внедрении новых технологий и методов интенсификации.

Выводы

За всю свою историю коксохимическая промышленность претерпела многие изменения. В

настоящее время наблюдается истощение сырьевой базы каменного угля и наличие старого печного фонда, что негативно сказывается на качестве получаемого кокса, однако требования к его характеристикам растут с каждым годом.

Изучение закономерностей, определяющих качество кокса и требований к нему в течение длительного времени, позволило выделить ряд ключевых показателей, притом значимость этих показателей со временем тоже изменилась. В современных условиях производства кокса особенно важно учитывать параметры CSR и CRI, которые отражают его качество и помогают предсказать его поведение в доменном процессе.

Для повышения качества кокса применяются различные методы интенсификации, однако в условиях старого печного фонда и ухудшения качества угля, применение всех методов ограничено. Были выделены три основных метода интенсификации: а) брикетирование мелких фракций кокса; б) изменение температурного режима коксования; в) использование добавок при подготовке шихты.

Такой метод как использование нефтяных коксующихся добавок является перспективным с нескольких сторон. Однако, необходимо тщательно балансировать количество добавки, чтобы сохранить высокое качество кокса, так как ее большое содержание приводит к повышенной сернистости, что негативно влияет на работу доменной печи.

Список литературы

1. Тивари Х.П., Шарма Р., Кумар Р., Мишра П., Роу А., Халдар С.К./ Получение побочных продуктов коксования // Кокс и химия. - 2014. – №12. – с. 29-37
2. Скляр М.Г./ Интенсификация коксования и качество кокса // Москва : Металлургия, 1976. - 255 с. : ил. ; 20 см. - Список лит.: с. 248-255
3. Витькина Г.Ю. Исследование и совершенствование методики оценки влияния металлургических характеристик железорудного сырья

и кокса на эффективность доменной плавки: автореф... дис. кан. тех. Наук – центральная научная библиотека центрального отделения Российской академии наук: 2012. – 23 с.

4. ГОСТ 8929-2020. Кокс каменноугольный. Метод определения прочности.

5. V. M. Gulyaeva, V. D. Barskiib, A. G. Rudnitskii/ European Quality Requirements on Blast Furnace Coke // Coke and Chemistry, 2012, Vol. 55, No. 10, pp. 372–376

6. М. А. Діес, Р. Альварес, К. Барриоканал./ Уголь для металлургического кокса: прогнозы качества кокса и будущие требования к производству кокса // Coal Ecology. – 2001. – 50. – с. 389-412

7. И.С. Ветошкина. В.С. Солодов, С.П. Субботин, Т.Г. Черкасова, А.В. Неведров/ Качество металлургического кокса, полученного с добавками, полученными в результате термического растворения угля // Кокс и химия. - 2022. – №2. – с. 28-31

8. Г. А. Нечкин, Д. А. Чернавин, С. А. Косоголов, М. В. Зорин, М. В. Мамаев/ Инновации в доменном коксе // Сталь. - 2015. – №9. – с. 5-14

9. Харлампенкова Ю.А., Семенова С.А., патраков Ю.Ф., Клейн М.С./ Возможность улучшения качества труднообогатимого угля// Вестник Туvinского государственного университета. - №2. – 2017. – с.111-116.

10. Иванова В.А./ Установление взаимного влияния характеристик литейного кокса с применением метода структурирования функции качества// Теория и технологии металлургического производства. - №2. – 2018. – с.14-18.

11. В.П. Лялюк, А.К. Тараканов, Д.А. Кассим/ Влияние реакционной способности кокса на технико - экономические показатели доменной плавки// Кокс и химия. – 2011. – № 2. – С.16-22.

12. ГОСТ Р 54250–2010 (ИСО 18894:2006) «Кокс». Определение реакционной способности (CRI) и прочности кокса после реакции с CO₂ (CSR).

13. Ковальчик Р.В., Томаш А.А./ Теоритическая оценка влияния горячей прочности кокса CSR на его удельный расход в доменной плавке// Вестник Приазовского государственного технического университета – 2008. - №18-1. – с.15-18.

14. Deepak K.Vinod K. Dr. Hp T. Barun Kumar N. Abhilash V. Vijay K. Tiwary Variability in Metallurgical Coke Reactivity Index (CRI) and Coke Strength after Reaction (CSR): An Experimental Study // ACS Omega. – 2022. – р. А-1

15. А.А. Томаш, В.П. Тарасов, Р.В. Ковальчик, В.Б. Семакова, С.В. Кривенко/ Влияние реакционной способности и «горячей» прочности кокса на технико-экономические показатели доменной плавки в условиях ОАО «МК«Азовсталь» // Вестник Приазовского государственного технического университета – 2007 - №17 – с.9-13.

16. Козлов В.А./ Влияние химического состава золы углей на технологические свойства кокса// Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2012. - №11. – с. 108-113.

17. В.П. Кравцов, А.В. Папин, Актуальность технологии брикетирования коксовой пыли// Вестник

Кузбасского технического университета -2012 - №4 – с.112-113.

18. Шишанов М. В., Лучкин М. С./ Математическая модель печной камеры коксовой батареи // Кокс и химия. - 2023. - № 10. - с. 18–26.

19. Пат. 2637965 С1 Российская федерация, МПК C10B 55/00, 57/04. Нефтяная коксующаяся добавка [Электронный ресурс]/ В.П. Запорин, М.И. Стуков, М.В. Мамаев, А.В. Лысенко, И. Бидило, В.С. Загайнов; ООО «ПРОМИНТЕХ НКА» - №2016143290; заявл. 02.11.2016; опубл. 08.12.2017.

20. Шишанов М.В., Бухаркина Т.В., Лучкин М.С., Морозов А.А., Волкова О.Н., Зубахин Н.П./ Применение рамановской спектроскопии для экспресс-анализа качества кокса// Кокс и химия – 2024 - №4 – с. 16-21

21. Страхов М.В./ Влияние технологических параметров на выход и качество крупности кокса из шихт с большим содержанием газовых углей//Кокс и химия. – 2021. – №1. – с. 18-26.

22. Пат. 2636514 С1 Российская Федерация, МПК C10B 57/06. Добавка к шихтам для производства металлургического кокса [Электронный ресурс]/ Лизогуб П.В., Золтуев И.А., Денисенко Е.В., Осадчий С.П., Попов А.В.; ОАО «Алтай-Кокс» – №2017103405; заявл. 25.01.2017; опубл. 23.11.2017.

23. Грязнов Н.С. Пиролиз углей в процессе коксования. – М.: Металлургия, 1983. – 184 с.

24. Дмитрий А.Н./ Формирование качества кокса за счет изменения состава угольной шихты для коксования, влияние качества кокса на его расход в доменной плавке и производительность// Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2018. – №4. – с. 40-45.

25. Hannah Lomas, Richard Roest, Richard Sakurovs, Hui Wu, Zhengyi Jiang, Salman Khoshk Rish, Brody Brooks, Tori Hill, Aaron Anderson, Anthony Edwards, Merrick R. Mahoney, Arash Tahmasebi/ Influence of elevated temperature and gas atmosphere on coke abrasion resistance. Part one: Pilot oven cokes// Fuel. – 2024. – №371, р.А..

26. Constance Senior, Evan Granite, William Linak, Wayne Seames/ Chemistry of Trace Inorganic Elements in Coal Combustion Systems: A Century of Discovery// Energy Fuels [Электронный журнал]/ - 2020.

27. Mukina, N.V., Chernousova, A.P., Miroshnichenko Denis, Desna Natalia, Sytnik A.V., Koval, V.V./ Preparation of coal charge for coke battery complex №. 5, 6 at Coke Production of PJSC «ArcelorMittal Kryvyi Rih»//Journal of Coal Chemistry. – 2021. – №3. – з. 8-20

28. B. Ghosh, B. K. Sahoo, B. Chakraborty, K. K. Manjhi, S. K. Das, J. N. Sahu, Atul K. Varma/ Influence of coke structure on coke quality using image analysis method// International Journal of Coal Science & Technology. – 2018. – Volume 5, Number 4. – p. 473-485

29. Kumar, Deepak & Saxena, Vinod & TIWARI, Dr. HP & Nandi, Barun & Verma, Abhilash & Tiwary, Vijay/ Variability in Metallurgical Coke Reactivity Index (CRI) and Coke Strength after Reaction (CSR): An Experimental Study// ACS Omega. – 2022.

УДК 547.781.1

Кулинич Е.М., Басанова Е.И., Серова О.А., Бормотов Н.И., Мазурков О.Ю., Шишкина Л.Н., Никитина П.А.

Синтез и оценка антиортопоксвирусной активности гетероциклических аналогов халкона на основе 3-формилхроменов

Кулинич Екатерина Михайловна¹, студентка 1-го курса магистратуры факультета нефтегазохимии и полимерных материалов; E-mail: ekaterinakuli.nich15@gmail.com, 190691@muctr.ru

Басанова Елизавета Ивановна¹, ведущий инженер кафедры технологии тонкого органического синтеза и химии красителей; E-mail: basanova.elizavetka@mail.ru

Серова Ольга Алексеевна², н.с. отдела профилактики и лечения особо опасных инфекций ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора

Бормотов Николай Иванович², заведующий лабораторией химических препаратов отдела профилактики и лечения особо опасных инфекций ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора

Мазурков Олег Юрьевич², к.б.н., н.с. отдела профилактики и лечения особо опасных инфекций ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора

Шишкина Лариса Николаевна², д.б.н., заведующая отделом профилактики и лечения особо опасных инфекций ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора

Никитина Полина Андреевна, к.х.н., доцент кафедры технологии тонкого органического синтеза и химии красителей, E-mail: polinandrevna@yandex.ru.

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

²ФБУН Государственный научный центр вирусологии и биотехнологии «Вектор» Роспотребнадзора, Россия, Новосибирская обл., р.п. Кольцово, 630559.

В настоящей работе в результате проведения реакции альдольно-котоновой конденсации 1-гидроксиимидазолов с 3-формилхроменами с различными заместителями в положении 6 были получены новые гетероциклические аналоги халкона, потенциально обладающие противовирусной активностью в отношении ортопоксвирусов. Рассмотрены спектральные особенности новых соединений и проанализирована их биологическая активность в отношении вируса осповакцины.

Ключевые слова: 3-формилхромон, реакция Вильсмайера-Хаака, 1-гидроксиимидазол, халкон, альдольно-котоновая конденсация, ортопоксвирусы, ¹H ЯМР спектроскопия.

SYNTHESIS AND EVALUATION OF ANTIORTHOPOXVIRAL ACTIVITY OF HETEROCYCLIC ANALOGUES OF CHALCONE BASED ON 3-FORMYLCHROMENES

Kulinich E.M.¹, Basanova E.I.¹, Serova O.A.², Bormotov N.I.², Mazurkov O.Yu.², Shishkina L.N.², Nikitina P.A.¹

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

²State Research Centre of Virology and Biotechnology VECTOR, Koltsovo, Novosibirsk Region

In the present work, as a result of the aldol-croton condensation reaction of 1-hydroxyimidazoles with 3-formylchromenes with various substituents at position 6, new heterocyclic analogues of chalcone were obtained. It is supposed that novel compounds possessed antiviral activity against orthopoxviruses. The spectral features of new compounds were considered and their biological activity against the vaccinia virus was analyzed.

Keywords: 3-formylchromone, Vilsmeier-Haack reaction, 1-hydroxyimidazole, chalcone, aldol condensation, orthopoxviruses, ¹H NMR spectroscopy.

Введение

Производные 1-гидроксиимидазола [1,2], как и производные хромена [3], проявляют широкий спектр биологической активности. Ранее на кафедре ТТОСиХК РХТУ им. Д.И. Менделеева были получены производные 2-арил-1-гидроксиимидазола, обладающие противовирусной активностью в отношении ортопоксвирусов [4]. Предполагается, что при модификации исходных 5-ацетилимидазолов хроменовыми альдегидами с получением производных халкона будет наблюдаться снижение цитотоксической концентрации, вследствие чего были синтезированы новые гетероциклические аналоги халкона, состоящие из хроменовой части и 1-гидроксиимидазола, содержащего в арильном фрагменте электроноакцепторный заместитель.

Поиск потенциально активных препаратов в отношении ортопоксвирусных инфекций представляет большой интерес, обусловленный тем, что клинические испытания в настоящее время прошли только два препарата - Тековиримат ST-246 (3 фазы, США) и НИОХ-14 (1 фаза, Россия). Наиболее эффективным зарубежным препаратом в отношении ортопоксвирусных инфекций является Тековиримат (ST-246) [5,6], на основании которого была разработана и описана фармакофорная модель соединений, которые могут быть потенциально активны в отношении данной группы вирусов (рис. 1) [7]. Также учеными установлено [8], что механизм действия Тековиримата заключается в ингибировании белка р37. Гетероциклические аналоги халкона, содержащие бензопирановый цикл

и фрагмент 1-гидроксиимидазола, вписываются в данную фармакофорную модель, что может привести к увеличению ряда потенциально биологических активных молекул в отношении ортопоксвирусов.



Рис. 1. Модель потенциальных ингибиторов белка р37.

Результаты и обсуждение

Ацилированием гидрохинона **1a** и *para*-крезола **1b** уксусным ангидридом **2** были получены структуры **3a,b**, которые были подвергнуты дальнейшей перегруппировке Фриса в присутствии безводного хлорида алюминия при нагревании до 120 °С с

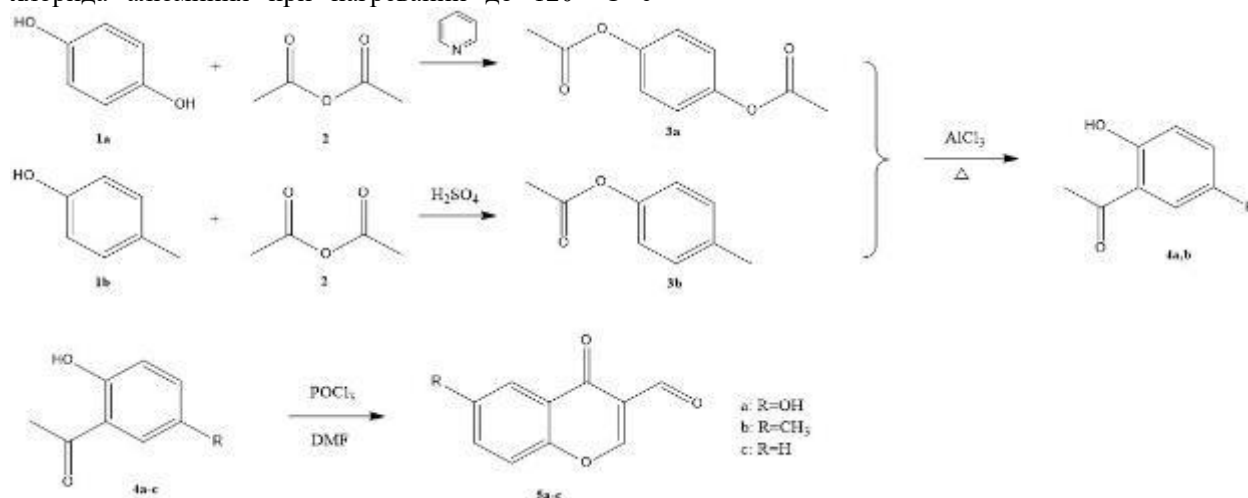


Схема 1. Реакции получения хроменовых альдегидов **5a-c**.

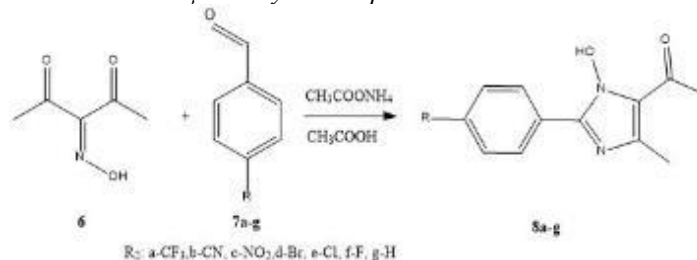


Схема 2. Получение 1-гидроксиимидазолов **8a-g** из монооксима **6**.

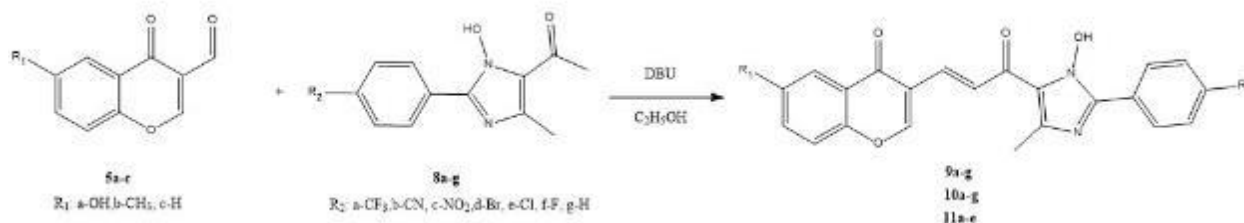


Схема 3. Получение гетероциклических аналогов халкона **9a-g**, **10a-g**, **11a-e** альдольно-котоновой конденсацией.

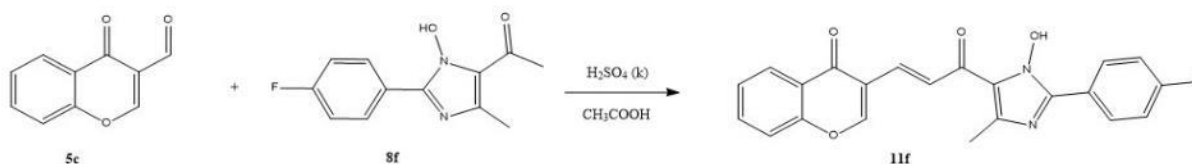


Схема 4. Получение халкона **11f** альдольно-котоновой конденсацией в условиях кислотного катализа.

образованием соединений **4a,b**. Производное **4c** является коммерчески доступным реагентом.

Из производных *o*-гидроксиацетофенона **4a-c** реакцией Вильсмайера-Хаака были синтезированы 3-формилхромены **5a-c** (схема 1).

Реакцией конденсации пентан-2,3,4-трион 3-оксима **6**, бензальдегидов **7a-g** с ацетатом аммония в уксусной кислоте были получены 1-гидроксиимидазолы **8a-g** (схема 2) по известной методике [9]. Гетероциклические аналоги халкона **9a-g**, **10a-g** и **11a-e** были получены реакцией альдольно-котоновой конденсации при кипячении 3-формилхроменов **5a-c** с 1-гидроксиимидазолами **8a-g** (схема 3). Катализатором данной реакции служило слабонуклеофильное основание DBU, за исключением соединения **11f**, которое было получено в уксусной кислоте в присутствии каталитического количества серной кислоты (схема 4).

Контроль за реакционной массой проводился при помощи ТСХ. Все синтезированные соединения охарактеризованы данными ^1H ЯМР спектроскопии и температурами плавления. ^1H ЯМР спектры регистрировали в растворителе DMSO- d_6 . По результатам ^1H ЯМР спектроскопии (рис. 2) можно сделать вывод, что у соединений **10a** и **10b**

помимо двух дублетов с константами спин-спинового взаимодействия $J=15,6$ Гц, характерных для протонов двойной связи, находящихся в *транс*-конфигурации, у халкона **10b** наблюдается дублет на 6,11 м. д. с КССВ $J=11,6$ Гц, что соответствует *цис*-константе, и свидетельствует о том, что реакция протекает с образованием смеси из двух изомеров (E)+(Z).

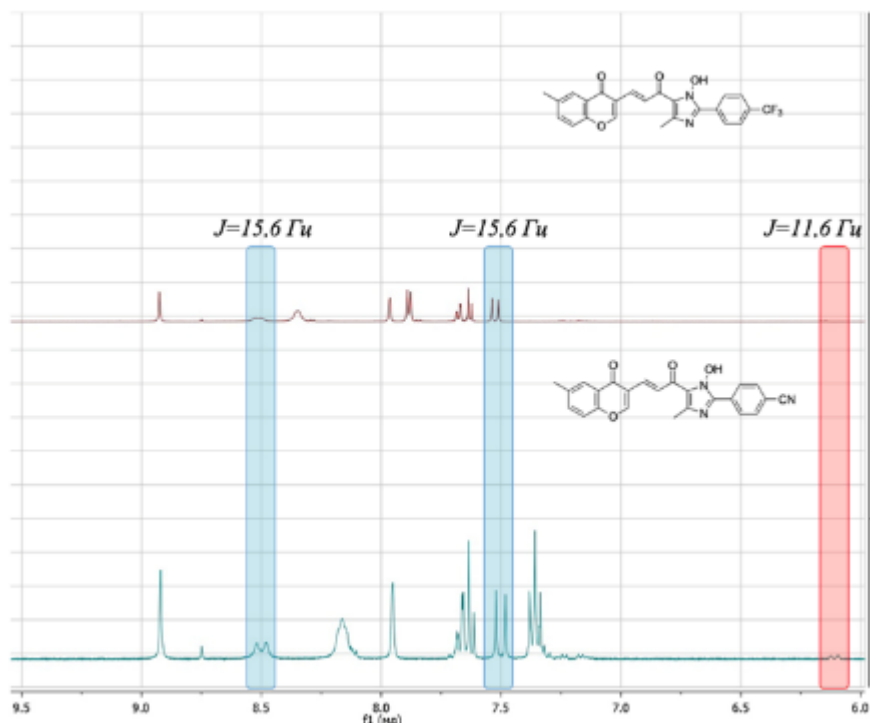


Рисунок 2. Сравнение ^1H ЯМР спектров халконов **10a** и **10b** в DMSO- d_6 в области 6,0–9,5 м. д.

Новые гетероциклические аналоги халкона **9a-g**, **10a-g**, **11a-f** были испытаны на биологическую активность в отношении вируса осповакцины в ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора (Кольцово, Новосибирская область). Результаты представлены в таблице 1.

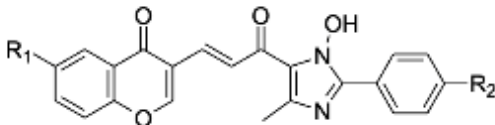
В ряду соединений **9a-g**, содержащих в хроменовом остатке гидроксигруппу, халконы являются малотоксичными, за исключением производных **9a** и **9e**. При этом соединение **9a** обладает перспективной вирусингибирующей концентрацией $\text{IC}_{50}=0,958$ мкг/мл, что положительно сказывается на значении индекса селективности $\text{SI}=48$. Лидером данного ряда является халкон **9g**, у которого индекс селективности превышает 103 ($\text{TC}_{50}>100$ мкг/мл и $\text{IC}_{50}=0,970$ мкг/мл).

Вероятно, на биологическую активность влияет присутствие смеси изомеров для соединений **10b-d**. По результатам ^1H ЯМР спектроскопии в DMSO- d_6 , халконы **10b-d** присутствуют в виде смеси изомеров (E)+(Z), в то время как остальные полученные соединения находятся исключительно в *транс*-конфигурации (рис. 3). *Цис*-форма в ряду соединений **10a-g**, содержащих метильную группу в хроменовом

фрагменте, вероятнее всего, негативно влияет на активность в отношении ортопоксвирусов. Однако нельзя не отметить, что халконы **10b-d** являются малотоксичными, их цитотоксическая концентрация превышает 100 мкг/мл. У соединения **10a** также $\text{TC}_{50}>100$ мкг/мл, однако неудовлетворительное значение $\text{IC}_{50}=8,717$ мкг/мл. В то же время гетероциклические аналоги халкона **10e** и **10g** являются перспективными для дальнейших исследований, поскольку их вирусингибирующие концентрации составляют 0,971 и 1,249 мкг/мл, соответственно. Для **10e** индекс селективности равен 76, что является наибольшим значением в ряду **10a-g**. У соединения **10g** низкое значение $\text{TC}_{50}=31$ мкг/мл, что приводит к уменьшению индекса селективности ($\text{SI}=25$).

В ряду халконов **11a-f** с незамещенным положением 6 в хроменовом остатке соединения не проявили активности в отношении вируса осповакцины, за исключением производных **11a** ($\text{IC}_{50}=15,500$ мкг/мл) **11f** ($\text{IC}_{50}=1,250$ мкг/мл), имеющих трифторметильную группу и атом фтора, соответственно, в *пара*-положении фенильного кольца.

Таблица 1. Показатели цитотоксичности и противовирусной активности химических соединений **9a-g**, **10a-g**, **11a-f** в отношении вируса осповакцины в культуре клеток Vero (штамм Копенгаген):

Общая структура соединения					
					
№	R ₁	R ₂	TC ₅₀ , мкг/мл	IC ₅₀ , мкг/мл	SI
9a	OH	CF ₃	46	0,958	48
9b		CN	>100	62,000	>2
9c		NO ₂	100	4,880	21
9d		Br	>100	24,422	>4
9e		Cl	21	3,669	6
9f		F	>100	1,975	>51
9g		H	>100	0,970	>103
10a	CH ₃	CF ₃	>100	8,717	>12
10b		CN	>100	NA	-
10c		NO ₂	>100	NA	-
10d		Br	>100	NA	-
10e		Cl	74	0,971	76
10f		F	24	3,871	6
10g		H	31	1,249	25
11a	H	CF ₃	>100	15,500	>7
11b		CN	>100	NA	-
11c		NO ₂	>100	NA	-
11d		Br	95	NA	-
11e		Cl	33	NA	-
11f		F	9	1,250	7
	Cidofovir		310,33±60,09	13,02±15,93	24

Примечание: TC₅₀ – 50 %-я цитотоксическая концентрация, при которой разрушаются 50 % клеток в неинфицированном монослое; IC₅₀ – 50 %-я ингибирующая концентрация, при которой сохраняется 50 % клеток в инфицированном монослое. Значения TC₅₀ и IC₅₀ для препарата сравнения Cidofovir представлены в виде M±Sm, где M – среднее значение, Sm – стандартное отклонение при числе измерений n=3. SI – это индекс селективности препарата (TC₅₀/IC₅₀). NA – нет активности.

Закключение

В результате работы были получены гетероциклические аналоги халкона **9a-g**, **10a-g**, **11a-f**, которые были исследованы на биологическую активность в отношении вируса осповакцины (штамм Копенгаген) в культуре клеток Vero. У производных **9a, 9f, 9g** и **10e, 10g** индекс селективности оказался выше, чем у препарата сравнения Cidofovir. На основании данных биологической активности выявлено, что наличие атома фтора (**9a** с SI=48 и **9f** с SI>51) и атома хлора (**10e** с SI=76) в фенильном

кольце 1-гидроксиимидазола (**10e** с SI=76), оказывает влияние на активность в отношении ортопоксвирусов для производных гетероциклических аналогов халконов. Самым активным среди всех синтезированных соединений является халкон **9g** с SI>103 (TC₅₀>100 мкг/мл и IC₅₀=0,970 мкг/мл). Также, согласно полученным результатам, неактивны в отношении ортопоксвирусов гетероциклические аналоги халкона при наличии смеси изомеров (Z)+(E), в то время как производные, проявляющие перспективную ингибирующую концентрацию, были

в транс-конфигурации согласно данным ^1H ЯМР спектроскопии.

Вирусологические исследования проведены при финансовой поддержке Государственного задания ФБУН ГНЦ вирусологии и биотехнологии «Вектор» Роспотребнадзора.

Список литературы

1. Nikitina P. A., Zakharova A. M., Serova O. A., Bormotov N. I., Mazurkov O. Y., Shishkina L. N., Koldaeva T. Y., Basanova E. I., V. P. Perevalov. Synthesis, Cytotoxicity and Antiviral Activity Against Vaccinia Virus of 2-(3- Coumarinyl)-1-Hydroxyimidazoles // Medicinal Chemistry. - 2023. - Vol. 19. - № 5. - P. 468-477.
2. Nikitina P.A., Bormotov N.I., Shishkina L.N., Tikhonov A.Y., Perevalov V.P. Synthesis and antiviral activity of 1-hydroxy-2-(2-hydroxyphenyl) imidazoles against vaccinia virus // Russ. Chem. Bull. - 2019. - Vol. 68. - № 3. - P. 634-637.
3. Reis J., Gaspar A., Milhazes N., Borges F. Chromone as a Privileged Scaffold in Drug Discovery: Recent Advances // Journal of Medicinal Chemistry. - 2017. - Vol. 60. - № 19. - P. 7941–7957.
4. Basanova E. I., Kulikova E., Bormotov N. I., Serova O. A., Shishkina L. N., Ovchinnikova A. A., Odnoshevskiy D., Pyankov O., Agafonov A. P., Mozhaitsev E. S., Yarovaya O. I., Kolybalov D., Arkhipov S. G., Bogdanov N., Pavlova M. A., Salakhutdinov N. F., Perevalov V. P., Nikitina P. A. 2-Aryl-1-Hydroxyimidazoles Possessing Antiviral Activity Against Wide Range of Orthopoxviruses Including *Variola Virus* // SSRN Electronic Journal. - 2023. – P. 1-108.
5. Yang G., Pevear D.C., Davies M.H., Collett M.S., Bailey T., Rippen S., et al. An Orally Bioavailable Antipoxvirus Compound (ST-246) Inhibits Extracellular Virus Formation and Protects Mice from Lethal Orthopoxvirus Challenge // Journal of Virology. - 2005. - Vol. 79. № 20. - P. 13139-13149.
6. Mozhaitsev E.S., Suslov E.V., Rastrepayeva D.A., Yarovaya O. I., Borisevich S.S., Khamitov E.M., Kolybalov D.S., Arkhipov S.G., Bormotov N.I., Shishkina L.N., Serova O.A., Brunilin R.V., Vernigora A.A., Nawrozkiy M.B., Agafonov A. P., Maksyutov R.A., Volcho R.P, Salakhutdinov N.F. Structure-Based Design, Synthesis, and Biological Evaluation of the Cage–Amide Derived Orthopox Virus Replication Inhibitors // Viruses. - 2023. - Vol. 15. - P. 29.
7. Shiryayev V. A., Skomorohov M. Yu., Leonova M. V., Bormotov N. I., Serova O. A., Shishkina L. N., Agafonov A. P., Maksyutov R. A., Klimochkin Yu. N. Adamantane derivatives as potential inhibitors of p37 major envelope protein and poxvirus reproduction. Design, synthesis and antiviral activity // European Journal of Medicinal Chemistry. - 2021. - Vol. 221.
8. Honeychurch K.M., Yang G., Jordan R., Hruby D.E. The Vaccinia Virus F13L YPPL Motif Is Required for Efficient Release of Extracellular Enveloped Virus // J. Virol. - 2007. - Vol. 81. - P. 7310–7315.
9. Nikitina P. A., Perevalov V. P. Methods of synthesis and physicochemical properties of 1-hydroxyimidazoles, imidazole 3-oxides, and their benzoannulated analogs // Chemistry of Heterocyclic Compounds. - 2017. - Vol. 53. - № 2. - P. 123–149.

УДК 662.741.3

Шишанов М.В., Бухаркина Т.В., Лучкин М.С., Морозов А.А., Волкова О.Н.

Применение рамановской спектроскопии для экспресс-анализа качества кокса

Шишанов Михаил Валентинович – к.т.н., исполняющий обязанности заведующего кафедрой химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов;

Бухаркина Татьяна Владимировна – д.х.н., профессор кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов;

Лучкин Максим Сергеевич – главный специалист ПО ПИШ ХИМ, luchkin.m.s@muctr.ru

Морозов Андрей Александрович – студент магистратуры 1 курса кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов;

Волкова Ольга Николаевна – студентка магистратуры 1 курса кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В ходе работы были соотнесены результаты метода спектроскопии комбинационного рассеяния с основными показателями качественного металлургического кокса: индекса реакционной способности кокса и прочности кокса после реакции. Для анализа АО «Москокс» предоставил образцы кокса с известными данными показателями. Каждый образец исследовался с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. У снятых спектров определяли отношения площадей под областями аналитических линий G и D. На основе полученных данных была построена зависимость показателей качества коксов от данных характеристик спектров.

Ключевые слова: качество кокса, рамановская спектроскопия, CRI, CSR, предсказательная модель качества кокса

Raman spectroscopy as method for express analysis of coke quality

Shishanov M.V., Bukharkina T.V., Luchkin M.S., Morozov A.A., Volkova O.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

In this article the results of Raman spectroscopy method are correlated with the main quality parameters of metallurgical coke: CRI and CSR. "Moskoks" JSC provided coke samples with known CRI and CSR values for the analysis. Each sample was analyzed using Raman spectroscopy. The ratio of areas under the peaks G and D were determined for the spectra. The correlation plot was generated based on the relationship between Raman G/D peaks intensities and CRI, CSR parameters.

Keywords: coke quality, Raman spectroscopy, CRI, CSR, coke quality predictive mode

Введение

В настоящее время особенно важной является задача улучшения ключевых секторов промышленности России, среди которых выделяется металлургия. Кокс играет значительную роль в процессе выплавки железа из руды. Чем ниже качество кокса, тем больше требуется его для восстановления руды, что сказывается на окончательной стоимости продукции и ее выходе. [1]

Горячие характеристики кокса CRI и CSR определяется согласно ГОСТ Р 54250-2023 (ISO 18894:2018) «Кокс. Метод определения индекса реакционной способности кокса (CRI) и прочности кокса после реакции (CSR)».

CSR – горячая прочность кокса после реакции с CO₂. Факторы, оказывающие влияние на значение горячей прочности кокса, определяются техническими требованиями к угольной шихте.

CRI – реакционная способность кокса. Следует отметить, что помимо марочного состава углей в шихте, также важна величина градиента температуры в камере коксования [2].

Спектроскопия комбинационного рассеяния наиболее чувствительна к высокосимметричным

ковалентным связям с маленьким или отсутствующим дипольным моментом. Углерод-углеродные связи полностью соответствуют этому критерию, поэтому спектроскопия комбинационного рассеяния способна обнаруживать мельчайшие изменения в структуре материала, что делает ее чрезвычайно ценным методом исследования. [3]

Цель данной работы заключается в разработке эффективного, неразрушающего метода прогнозирования реакционной способности кокса (CRI) и значения прочности кокса после реакции с диоксидом углерода (CSR). Создание метода экспресс-теста для анализа кокса с использованием переносного рамановского спектрометра позволит значительно сократить время оценки «горячих» характеристик получаемого кокса.

Объекты и методы исследований

В качестве экспериментальных образцов были использованы коксы с АО «Москокс», у которых были известны характеристики CRI и CSR в соответствии с методикой по ГОСТ Р 54250-2023 (ISO 18894:2018).

Спектральное исследование проводили с помощью спектрометра комбинационного рассеяния

– Enspectr R532 с длиной волны лазера 532 нм и максимальной мощностью лазера 50 мВт.

Углеродные материалы известны своей сильной флуоресценцией и способностью перегреваться при длительном облучении мощным лазером, что затрудняет их исследование с помощью рамановской спектроскопии [4]. Для достижения поставленной цели необходимо подобрать оптимальные параметры экспозиции и количество кадров, чтобы уменьшить или полностью устранить флуоресценцию при съемке спектра. Также снижение мощности лазера позволит избежать перегрева образца в процессе съемки спектра.

Для всех образцов использовалась выдержка (экспозиция) 5000 мс и 20 кадров, при этом мощность лазера была ограничена до 55%. Эти параметры были подобраны экспериментально, основываясь на внешнем виде полученных спектров и по силе флуоресценции.

Обсуждение результатов

Спектры комбинационного рассеяния образцов кокса программно обрабатывались по базовой линии и определялись площади под областями аналитических линий G и D, а также их интенсивность. Средние значения отношений данных характеристик, а также CRI и CSR для исследуемых образцов коксов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Значения отношений характеристик КР-спектров и показателей CRI и CSR для исследуемых образцов коксов

№ образца	Среднее значение отношения интенсивностей аналитических линий G и D	Среднее значение отношения площадей под аналитическими линиями G и D	Среднее значение CRI, %	Среднее значение CSR, %
1	0.634	1.05	29.1	57.8
2	0.658	0.97	29.6	57.1
3	0.662	1	29.6	59.2
4	0.624	1.05	30.2	57.8
5	0.529	1.1	31.9	54.6
6	0.542	0.97	32.3	53.7
7	0.525	1.02	32.4	54.95

При анализе данных была предпринята попытка выявить корреляционную зависимость между средними значениями отношения интенсивностей аналитических линий D и G и характеристиками кокса CRI и CSR. Интенсивность спектров комбинационного рассеяния зависит от различных факторов, таких как локальные свойства поверхности материала, изменение концентрации измеряемых веществ, степень флуоресценции и т.д. Однако, по полученным данным не удалось установить корреляционную зависимость между характеристиками CRI и CSR коксов, полученных из шихты одинакового состава, и отношением интенсивностей аналитических линий. Это свидетельствует о том, что данная характеристика не подходит для экспресс-теста.

Были построены графики, отображающие зависимость параметров CRI и CSR кокса от отношения площадей под аналитическими линиями G и D. В данном исследовании была оценена общая площадь под аналитическими линиями при анализе спектров. На рисунке 2 приведены графики зависимостей характеристик кокса CRI, CSR от отношения площадей под аналитическими линиями G и D.

Как видно из полученных графиков, на рисунке 1 между соотношениями площадей под аналитическими линиями G и D спектров комбинационного рассеяния и показателями CRI и CSR в пределах $29 < \text{CRI} < 33$ и $53 < \text{CSR} < 60$ была обнаружена корреляция.

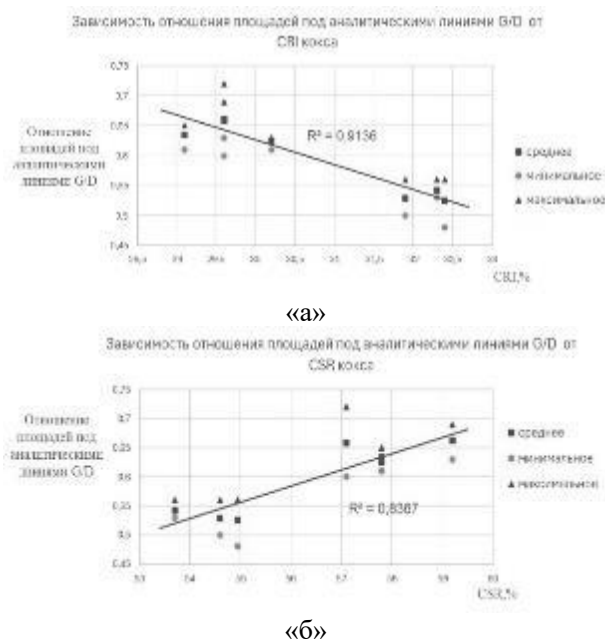


Рис. 1. Графики зависимостей характеристик кокса CRI («а») и CSR («б») от отношения площадей под аналитическими линиями G и D

Увеличение отношения площадей под аналитическими линиями G и D свидетельствует о росте кристаллитов, увеличении степени упорядоченности структуры, поэтому мы видим рост показателя, характеризующего горячую прочность кокса CSR, в свою очередь, реакционная способность падает и, как результат, уменьшается CRI.

Однако следует отметить, что значения CSR и CRI в более широком диапазоне и полученные, например, из разных шихт, не будут описываться линейными

зависимостями от площадей под аналитическими линиями. Проведенные обработки экспериментальных данных позволяют предположить, что в зависимости от состава шихты и условий получения кокса, при построении графиков функций CRI и CSR от отношений площадей под аналитическими линиями G/D, полученные точки группируются в кластеры, что наблюдается на приведенных графиках на рисунке 2.

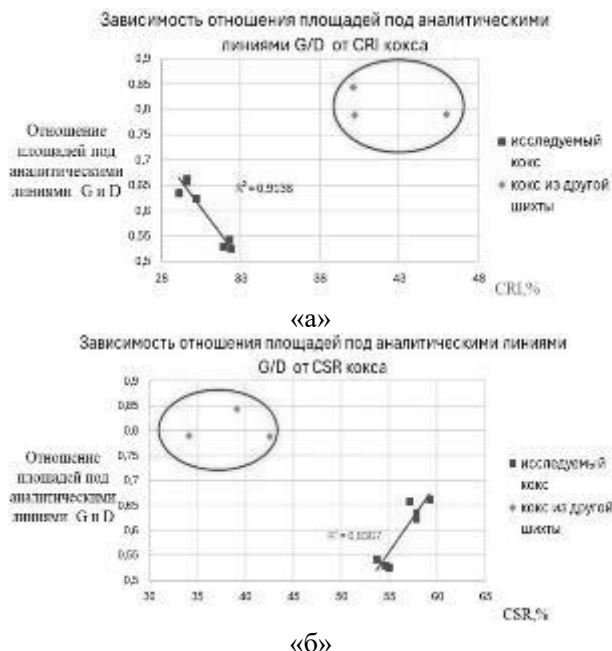


Рис. 2. Графики зависимостей CRI («а») и CSR («б») от отношения площадей под аналитическими линиями G и D для широкого диапазона значений данных характеристик

Таким образом, использование экспресс-метода с применением КР-спектров может быть эффективным для узких диапазонов изменения CRI и CSR, например, для кокса, полученного из однородной шихты при одном технологическом режиме. Однако для более широких диапазонов изменений, возможно, потребуется более детальное изучение зависимости, включая минимумы и максимумы.

Заключение

В ходе работы была установлена связь между горячими характеристиками кокса CRI и CSR и отношением площадей под аналитическими линиями G и D спектра комбинационного рассеяния в диапазонах $29 < \text{CRI} < 33$ и $53 < \text{CSR} < 60$. Данный метод оценки качества кокса может быть применен в качестве экспресс-теста для непрерывного контроля серийно производимой продукции при условии, что состав сырья и технологические параметры процесса коксования остаются неизменными. При значительных отклонениях от полученной зависимости данный метод может указывать на изменения в технологии производства или использования другого сырья.

Список литературы

1. Тивари Х.П., Шарма Р., Кумар Р., Мишра П., Роу А., Халдар С.К. Получение побочных продуктов коксования // Кокс и химия. 2014. №12. С. 29-37.
2. Улановский М.Л. Оценка информативности элементного состава углей в аспекте прогноза выхода продуктов коксования // Кокс и химия. 2012. №3. С. 2-5.
3. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Борисов В.В., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Севостьянова В.С., Тимофеев М. А. Влияние ионной бомбардировки на автоэлектронную эмиссию и комбинационное рассеяние света углеродных материалов // Труды XIII Межвузовской научной школы молодых специалистов «Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине», Москва 19-20 ноября 2012 / Под ред. Ишханова Б. С., Новикова Л. С. НИИЯФ МГУ Москва. 2012. С. 14–17.
4. Teguh Kurniawan, Anton Irawan, Hafid Alwan, Raden Hernanto, Wahyudi Wahyudi, Abdul Rozak Kodarif Yazid Bindar. A kinetic model approach for predicting coke reactivity index from coal and coal blend properties // International Journal of Coal Preparation and Utilization. 2020. P. 1-18.

УДК 539.533

Лучкин М.С., Шишанов М.В., Бухаркина Т.В., Голубков А.К.

Применение показателя твердости для оценки физико-механических характеристик углерод-углеродного композита

Лучкин Максим Сергеевич – главный специалист ПО ПИШ ХИМ, luchkin.m.s@muctr.ru

Шишанов Михаил Валентинович – к.т.н., исполняющий обязанности заведующего кафедрой химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов;

Бухаркина Татьяна Владимировна – д.х.н., профессор кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Голубков Андрей Константинович – начальник отдела разработки и внедрения углеродных композитов, Публичное акционерное общество «Авиационная корпорация «Рубин»;

В ходе работы были определены физико-механические характеристики углерод-углеродного материала на базе углеродного волокна и пековой матрицы: твердость, предел прочности на сжатие, предел прочности на изгиб. Построены графики зависимости пределов прочности от твердости. Проведена оценка возможности использования твердости в качестве экспресс-метода неразрушающего контроля углерод-углеродного композиционного материала.

Ключевые слова: углерод-углеродный композиционный материала, предел прочности, углеродное волокно, твердость, неразрушающий контроль

Hardness test as a way to assess the physical and mechanical characteristics of carbon-carbon compositeLuchkin M.S.¹, Shishanov M.V.¹, Bukharkina T.V.¹,¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian FederationGolubkov A.K.²²PJSC AC "Rubin"

In this article the physical and mechanical characteristics of the carbon-carbon material based on carbon fiber and pitch matrix were determined: hardness, compressive strength, bending strength. Graphs of the dependence of strength on hardness were constructed. The possibility of using hardness as an express method of non-destructive testing of carbon-carbon composite materials was assessed.

Keywords: carbon-carbon composite material, tensile strength, carbon fiber, hardness, non-destructive testing mode

Введение

Физико-механические, теплофизические, фрикционные свойства и износостойкость материала неразрывно связаны с его микроструктурой. Оптимальным свойствам материала соответствует определенная микроструктура, которая формируется в различных технологических переделах.

Существуют различные методы контроля изделий, однако, большинство из них являются методами разрушающего контроля, то есть на проведение таких испытаний производство затрачивает часть готовой продукции вместо ее реализации. Исходя из экономического фактора, контроль проводится по небольшому числу готовых изделий и не может достоверно характеризовать всю партию. Разрушение изделий во время испытаний также является причиной невозможности контроля в течение всего технологического процесса.

Тем не менее, среди всевозможных методов испытаний, существуют, так называемые, методы неразрушающего контроля.

К таким методам относятся акустическая эмиссия, ультразвуковое исследование материала, инфракрасная томография, терагерцевое тестирование, шерография [1-2]. Однако данные методы требуют наличие сложного, специфического

оборудования и высококвалифицированного персонала. К тому же данные методы неразрушающего контроля занимают достаточно длительное время. Для проведения сквозного контроля углерод-углеродных заготовок из больших партий материала требуется более простой метод неразрушающего контроля. В качестве такого экспресс-метода в данной работе рассматривается определение твердости.

Существуют несколько методов определения твердости материала, но все они основаны на внедрении наконечника известной формы в поверхность материала. Данные методы различаются формами наконечников: шар, конус, пирамиды, цилиндры, лезвия и т.п., а также методами вычисления твердости.

Из всех методов, метод Роквелла является наиболее простым, отличается высокой производительностью и обеспечивает сохранение качественной поверхности после испытаний, то есть лучше всего подходит для использования в условиях серийного производства. Кроме того, испытания методом Роквелла не требуют предварительной обработки образцов, а именно высокой чистоты исследуемой поверхности.

Целью работы является определение возможности применения твердости, определяемой по методу Роквелла, как неразрушающего метода контроля физико-механических характеристик углерод-углеродного композиционного материала.

Объекты и методы исследований

В качестве объекта исследования был выбран дискретно и хаотично армированный углеродными волокнами композиционный углерод-углеродный материал на основе пековых матриц.

Измерения твердости проводили на приборе TRPTC-10 методом Роквелла при нагрузке 60 кгс и шариком диаметром 5 мм (HR5/60) в соответствии со стандартом DIN 51917.

Испытания для определения прочности на сжатие проводили на машине для испытания конструкционных материалов UTC 110M – 50 согласно ГОСТ Р 57606-2017 на образцах второго типа. Определение прочности на изгиб проводили по ГОСТ Р 57749-2017 методом трехточечного изгиба.

Обсуждение результатов

Известно, что прочностные характеристики металлов и сплавов, а также их износостойкость находятся в определенной зависимости от твердости. Этим обуславливается широкое использование этого вида испытаний. Однако, применение данных закономерностей для дискретно и хаотично армированного углеродными волокнами композиционного углерод-углеродного материала на базе пековых матриц на момент постановки задачи затруднительно, ввиду его принадлежности к другому классу материалов.

Были проведены испытания для определения пределов прочности на сжатие, на изгиб, твердости нескольких партий рассматриваемого материала и построены тарировочные графики.

На рисунке 1 приведен график зависимости предела прочности на изгиб от твердости.

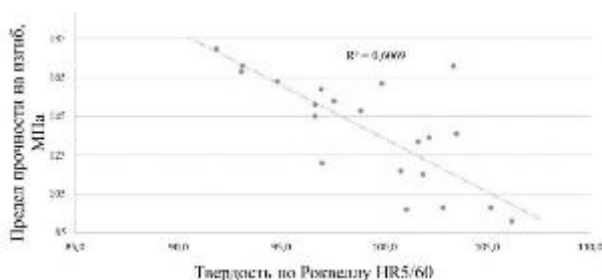


Рис. 1. График зависимости предела прочности на изгиб от твердости углерод-углеродного композиционного материала

Несмотря на довольно широкий диапазон значений предела прочности при изгибе, твердость занимает относительно узкий интервал значений 93-108, поэтому сложно говорить о закономерном изменении данных характеристик материала. Однако по данной зависимости можно судить о микроструктуре материала. Поскольку материал хаотично армирован, в нем присутствуют неразделенные жгуты углеродного волокна,

следовательно, чем меньше в зоне удельное наполнение волокном и чем больше в ней процент жгутов, тем ниже значения твердости в поперечном сечении и на поверхности трения. Таким образом, можно сделать вывод, что твердость, в некотором приближении, отражает характер армирования материала и с ее помощью можно получить представление о микроструктуре материала.

Были проведены исследования твердости в определенных дефектах материала — складках. Складки — это области с измененной ориентацией волокна в рассматриваемом материале. Средняя твердость образца в зоне рядом со складкой составляет 77,62, в зоне складки — 64,87. Так как твердость поверхности изделия в данной области определяется характером и степенью наполнения волокном, то твердость поперечного сечения и, соответственно, складок, должна определяться также. Следует отметить, что при проведении определения предела прочности на изгиб, разрушение материала будет происходить именно по складке. Поэтому метод измерения твердости по Роквеллу должен показать «слабые» места со складками в материале.

На рисунке 2 приведен график зависимости предела прочности на сжатие от твердости.

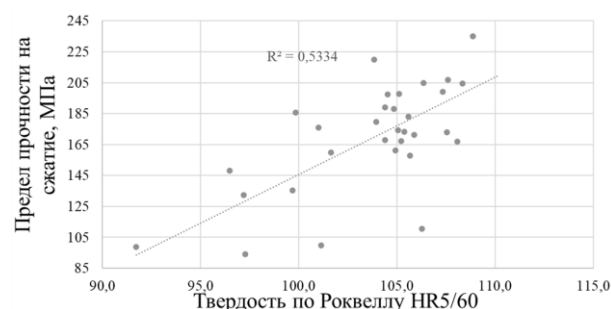


Рис. 2. График зависимости предела прочности на сжатие от твердости углерод-углеродного композиционного материала

Предел прочности на сжатие материала в большей мере связан с матрицей. При наличии различных дефектов, а также развитой пористости, предел прочности на сжатие будет низким. Например, как отмечают авторы статьи [3], зависимость предела прочности на сжатие от пористости описывается экспоненциальной функцией. При значении пористости 15-20 об. % предел прочности на сжатие резко возрастает в сравнении со значением прочности при пористости порядка 50%.

Однако, при помощи зависимости, приведенной на рисунке 2, можно также и описать степень армирования материала моноволокнами. Армирующий наполнитель представлен в материале в двух структурных образованиях: жгуты и моноволокна. Зоны с высокой твердостью характеризуются высоким армированием монофиламентами и небольшим процентом жгутов и, следовательно, высоким значением предела прочности на сжатие. Для зон с низкой твердостью ситуация противоположная. Однако, наличие

неразделенных жгутов, нарушающих плоскость укладки волокон, может привести к образованию пустот в межжгутовом пространстве, существенно снизив предел прочности на сжатие.

Для проведения контроля готовой продукции можно использовать метод построения карты твердости. Например, изделие необходимо разделить на несколько равных секторов и на каждом секторе произвести минимум по 3 измерения твердости на одинаковом расстоянии. Каждому интервалу значений твердости присваивается цвет, отражающий его значение. На рисунке 3 приведены примеры карт твердости.

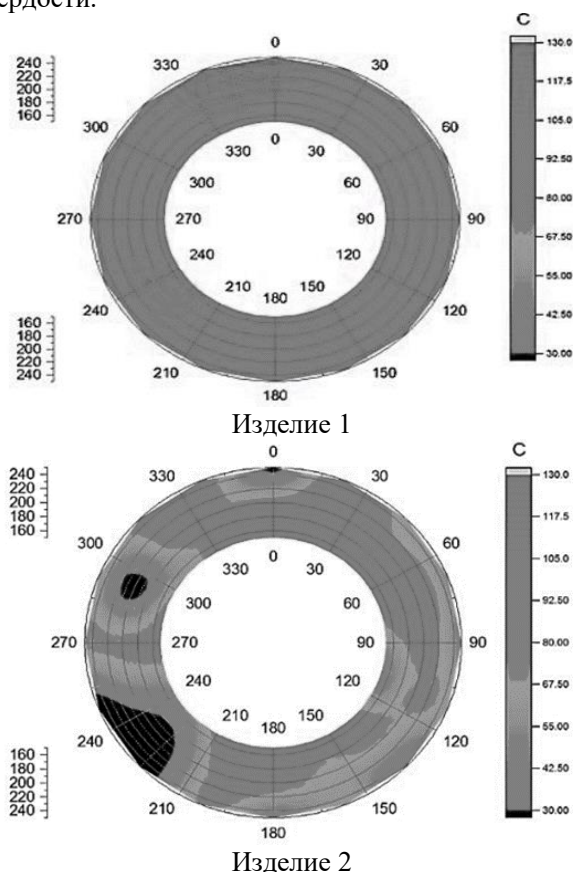


Рис. 3. Примеры карт твердости 2-х изделий

Средние значения твердости изделия 1 находятся в пределах 100-110 без областей значений ниже 80. Данное изделие будет характеризоваться высокими значениями пределов прочности. В свою очередь на карте твердости изделия 2 выявлены большие области, отмеченные черным на рисунке 3, со значениями твердости 30 и ниже. Данные области характеризуются низкими значениями прочности на сжатие, либо наличием дефектов, и при эксплуатации такое изделие может разрушиться именно в этих областях.

Закключение

В ходе работы была установлена связь между пределами прочности на сжатие и на изгиб рассматриваемого углерод-углеродного материала и твердостью. Таким образом, поскольку твердость связана со структурой материала, имея массив статистических данных зависимости пределов прочности от твердости исследуемого материала, можно оценить его свойства, не прибегая к длительному процессу подготовки образцов для испытаний и не проводя разрушающий контроль.

Список литературы

1. Wang, B., Zhong, S., Lee, T. L., Fancey, K., & Mi, J. Non-destructive testing and evaluation of composite materials/structures: A state-of-the-art review // *Advances in Mechanical Engineering*. 2020. Vol. 12 (4). P. 1-28.
2. Дерусова Д. А., Чулков А. О. Неразрушающий контроль ударных повреждений в углерод-углеродном композите методом ультразвуковой ИК термографии // *Международный научно-исследовательский журнал*. 2014. №1 (20). С. 45-48.
3. Кулаков В.В., Кенигфест А.М., Голубков А.К., Шмелев Д.С., Зинин А.В. Влияние пористости на некоторые свойства углерод-углеродного композита с пековой и комбинированной пекопироуглеродной матрицей // *Материаловедение*. 2019. №10. С. 40-48.

УДК...

Макарова М.В., Баскакова А.В., Ким Вадим, Вержичинская С.В., Синицин С.А.

Реактив Карла Фишера для нефти и нефтепродуктов

Макарова Милена Владленовна – студентка бакалавриата группы П-36 кафедры «Химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов»;

Баскакова Алина Витальевна – студентка бакалавриата группы П-36 кафедры «Химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов»;

makarovamila23456@gmail.com.

Ким Вадим – студент магистратуры группы МП-12(Е) кафедры «Химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов»;

Вержичинская Светлана Владимировна – к.х.н., доцент кафедры «Химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов»;

Синицин Сергей Александрович - к.х.н., доцент кафедры «Химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов».

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Статья посвящена исследованию рецептур реактива Карла Фишера для определения содержания влаги в нефти и нефтепродуктах. В ней рассматриваются разработка экологически более безопасного реактива на основе анализа зарубежных и отечественных аналогов для нефти и нефтепродуктов. Исследование включает разработку собственного реактива, способного удовлетворить современные требования промышленности. Ключевые слова: реактив Карла Фишера, влагометрия нефти, влагометрия нефтепродуктов, титрование, кулонометрия, волюметрия.

Karl Fischer reagent for petroleum and petroleum products

Makarova M.V., Baskakova A.V., Kim Vadim, Verzhichinskaia S.V., Sinitin S.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article is devoted to the study of Karl Fischer reagent formulations for determining moisture content in oil and petroleum products. It explores the development of a more environmentally friendly reagent based on the analysis of foreign and domestic counterparts for oil and petroleum products. The research includes the development of an own reagent capable of meeting modern industry requirements.

Key words: Karl Fischer reagent, oil moisture measurement, oil products moisture measurement, titration, coulometry, volumetry.

Введение

В России вклад нефтяной промышленности в ВВП является значительным, поэтому вопросы, связанные с определением содержания воды в нефти и нефтепродуктах, остаются одними из важных для нефтяной отрасли. Для минимизации негативного влияния воды на нефть и нефтепродукты, необходимо проводить контроль за содержанием влаги и водных примесей, чтобы предотвратить негативные последствия, такие как коррозия установок, отравление катализаторов и ухудшение качества.

Методы титрования реактивами Карла Фишера (КФ) стали одними из главных способов контроля влажности нефти и нефтепродуктов [1-3]. Востребованность данного инструмента анализа обусловлена отсутствием аналогов по скорости измерения и его диапазону [4]. В России использование методик титрования по КФ для нефти и нефтепродуктов регламентируется ГОСТами [5-7].

На данный момент существует множество вариаций реактива КФ, где используются разные растворители, основания, добавки, а также их комбинации для титрования каждого из веществ, но нет универсальных реактивов, которые бы подходили для большого спектра углеводородов. Задача не просто улучшить процесс измерения влажности, но и создать инструмент, который станет надежным

помощником для отрасли в целом, позволяя анализировать пробы, исходя из особенностей различного фракционного состава нефти и нефтепродуктов.

Методики титрования реактивом Карла Фишера.

Существуют два основных метода определения воды по КФ:

1. волюметрическое титрование;
2. кулонометрическое титрование.

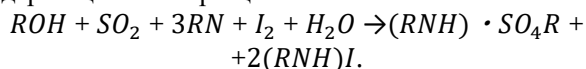
Волюметрический метод титрования представляет собой определение содержания влаги в образце путем измерения объема титранта, необходимого для завершения реакции. Существуют два варианта исполнения этого метода: в виде однокомпонентного и двухкомпонентного реактивов. В однокомпонентном реактиве все используемые вещества находятся в одном растворе, а двухкомпонентный реактив состоит из двух растворов, один из которых представляет собой растворитель и йод, а второй – рабочую среду: смесь сернистого ангидрида, растворителя и основания. Основное преимущество двухкомпонентного волюметрического реактива КФ перед однокомпонентным заключается в долгом сохранении титра вещества. Волюметрическое титрование также используется для множества нефтепродуктов и так же может использовать

двухэлектродную потенциометрию, вместо субъективной оценки окраски пробы.

Кулонометрический метод анализа основан на измерении количества суммарного заряда, израсходованного на выделение йода [2]. Основное отличие кулонометрического титрования от волюметрического состоит в способе попадания йода в ячейку для титрования, так, в волюметрическом методе йод присутствует непосредственно в титранте в растворенном виде, а в кулонометрическом – присутствует в виде соли йодистоводородной кислоты, из которой в ячейке титрования при прохождении электрического тока на аноде образуется йод. Кроме того, кулонометрия не требует постоянной установки титра. Среди важных преимуществ кулонометрии стоит отметить возможность использования разделительной мембраны, которая предотвращает влияние состава нефти и ее примесей на результат. Так, ячейки с мембранами необходимо использовать при измерении количества влаги в ненасыщенных углеводородах из-за их возможности легко восстанавливаться при воздействии электрического тока. Кроме того, содержание воды в нефти после предварительной подготовки на установках ЭЛОУ-АВТ должно быть не более 0,1% (масс.) [8,9], а метод позволяет получать более точные результаты. Данное преимущество делает кулонометрический метод более предпочтительным для нефти и нефтепродуктов [10-15].

Практическая часть. Разработка рекомендации относительно собственного реактива Карла Фишера для нефти и нефтепродуктов.

Исходный компонентный состав реактива КФ включает в себя такие вещества, как йод, сернистый ангидрид, метанол и пиридин. Соединения йода и сернистого ангидрида являются незаменимыми компонентами исходного реактива КФ, поскольку принцип действия данного метода основан на химической реакции йода и диоксида серы с водой, содержащейся в образце:



Эти вещества определяют основной характер и основную функцию реактива, а также его стабильность [16,17]. Йод служит окислителем, необходимым для завершения реакции, а сернистый ангидрид взаимодействует со спиртом и амином, образуя алкилсульфит, который затем окисляется йодом [18].

Однако, пиридин (основание) и метанол (растворитель) можно заменить на менее токсичные компоненты, обеспечивающие большую растворимость анализируемой пробы. Например, вместо пиридина могут использоваться другие амины, которые выполняют функции захвата кислотных продуктов и стабилизации промежуточных соединений. В свою очередь, вместо метанола могут применяться другие спирты или растворители, которые предоставляют подходящую среду для реакции и взаимодействия с SO_2 .

Когда речь идет о нефти, которая представляет собой смесь углеводородов различной молекулярной массы с разными включениями других химических веществ, такие изменения в составе реактива могут быть особенно полезны. Нефть в основном состоит из парафиновых и нафтеновых соединений, а также в меньшей степени содержит ароматические соединения и соединения парафинафтенного, или гибридного строения. Учитывая разнообразие компонентов в нефти, выбор менее токсичных оснований и растворителей, обеспечивающих большую растворимость, может улучшить точность и эффективность анализа содержания воды в таких сложных смесях [4].

Стоит помнить, что в своем исходном состоянии нефть неоднородна, и отдельные фракции имеют разную растворимость. Следовательно, перед проведением титрования проводят гомогенизацию пробы, чтобы распределить все компоненты нефти равномерно и тем самым повысить ее растворимость [19]. Осуществляют процесс с помощью перемешивания внутри титровальной ячейки посредством магнитной мешалки и самим реактивом КФ, в состав которого входят необходимые растворители. Так же данному процессу помогает взаимная растворимость компонентов реактива и нефти [6].

Выбор подходящей рабочей среды при проведении титрования КФ имеет критическое значение, поскольку обеспечивает полное растворение анализируемого вещества, а следовательно, гомогенизацию раствора; не влияет на фиксирование конечной точки титрования; не вступает в реакции с анализируемой пробой и/или компонентами реактива и в случае рассмотрения кулонометрического титрования – уменьшает электропроводность анолита [11]. Прежде всего необходимо исключить использование апротонных растворителей, которые вызывают сдвиг стехиометрии и завышение титра. Вторым важным условием является содержание метанола или его аналога на уровне 20% или выше, для сохранения скорости реакции.

Таким образом, в качестве замены метанола можно рассматривать спирты $C_2 - C_8$, которые хорошо растворяют жидкие углеводороды до C_{10} , эфиры и нитросоединения [11], а также бензин, дизельное топливо, керосин. В случае анализа трансформаторных, минеральных, силиконовых масел и углеводородов выше C_{20} – хлороформ, не превышающий 50% от объема реактива КФ, а для восков и продуктов дегтя желательно вводить толуол в небольших количествах.

Основание в составе реактива может выполнять несколько функций, например, нейтрализовывать кислоты, образующиеся в ходе реакции или катализировать процесс. Так, имидазол может быть нейтрализатором кислых образцов, 2-метилимидазол повышать стабильность реактива и предотвращать выпадение кристаллов. Следовательно, в качестве оснований могут использоваться имидазол и его производные.

Таблица 1. Анализ рецептуры предлагаемого реактива

Заменяемый компонент	Свойство заменяемого компонента [11], класс опасности [20]	Компонент	Свойства [11], класс опасности [20]
Метанол	Растворяет жиры, липиды, углеводы, многие органические кислоты и некоторые минеральные соли. Высокоопасен, высокотоксичен.	Толуол	Растворяет тяжёлые и средние фракции нефти, воска, пеки. Средняя степень опасности.
Метанол	Растворяет жиры, липиды, углеводы, многие органические кислоты и некоторые минеральные соли. Высокоопасен, высокотоксичен.	Хлороформ	Рекомендован для растворения сырых нефтей, трансформаторных масел, смазок. Высокоопасен.
Метанол	Растворяет жиры, липиды, углеводы, многие органические кислоты и некоторые минеральные соли. Высокоопасен, высокотоксичен.	Гексанол	Применим для растворения масел, бензин, дизеля, керосина. Третий класс опасности.
Метанол	Растворяет жиры, липиды, углеводы, многие органические кислоты и некоторые минеральные соли. Высокоопасен, высокотоксичен.	Диэтиленгликоль моноэтиловый эфир	Растворитель природных и синтетических смол, масел
Пиридин	Катализатор, растворитель. Высокотоксичен.	Имидазол	Нейтрализует излишнюю кислотность, большое количество компонента меняет стехиометрию уравнения в сторону продуктов. Малотоксичен.
Пиридин	Катализатор. Высокотоксичен.	2-метилимидазол	Стабилизирует реактив, является катализатором. Малоопасное.

На основании проведенного анализа исследования рецептур были подобраны альтернативные компоненты, представленные в таблице 1, которые обладают высокой растворяющей способностью, стабильностью и электрохимической нейтральностью.

Заключение

Проведение исследования показало, что существующий состав реактива при сохранении его качественных характеристик лежит в достаточно узком диапазоне изменения вида растворителя и основания. Однако это позволило в ощутимой мере снизить токсичность реактива, при этом увеличив скорость анализа за счет использования производных имидазола. Предлагаемая рецептура КФ выгодно отличается от исходной набором компонентов, которые обеспечивают возможность анализа проб широкого углеводородного состава.

На основании проведенного анализа предлагается следующий компонентный состав реактива Карла

Фишера: йодистый водород (1-5%), диоксид серы (5-10%), имидазол (5-15%), 2-метилимидазол (5-15%), хлороформ (20-30%), диэтиленгликоль моноэтиловый эфир (20-25%), гексанол (15-25%), толуол (1-5%). Эта рецептура учитывает в себе стандарты, установленные ГОСТом по нефтяным растворителям [21], подходит кулонометрический метод титрования, исходя из особенностей различного фракционного состава нефти и нефтепродуктов.

Компонентный состав КФ, приведенный выше, можно адаптировать и использовать для волуметрического титрования, добавив в него кристаллический йод. Так, однокомпонентный реактив будет иметь следующий состав: йод (5-10%), йодистый водород (1-5%), диоксид серы (5-10%), имидазол (5-15%), 2-метилимидазол (5-15%), хлороформ (20-25%), диэтиленгликоль моноэтиловый эфир (20-25%), гексанол (15-20%), толуол (1-5%).

Процентное соотношение растворителей в составе не превышает рекомендуемые, что сохраняет электропроводность системы при кулонометрическом титровании или волюметрическом при использовании двухэлектродной потенциометрии.

Для приготовления предлагаемых составов в лабораторных условиях рекомендуется следующая установка (рис.1).

Манометр и ротаметр необходимы для определения и регулирования технологического режима барботирования реактива сернистым ангидридом. Слянки Тищенко и слянка Дрекслея выполняют роль ловушек, осушающих и очищающих поступающий в реакционную колбу газ. В свою очередь, водяная баня нужна для охлаждения смеси, так как растворение газа в смеси происходит согласно принципу Ле Шателье [22].

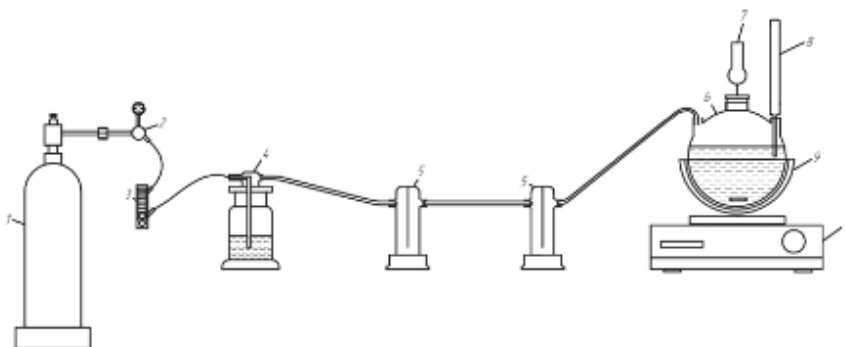


Рис.1 – Схема установки

1-баллон с сернистым газом, 2-манометр, 3-ротаметр, 4-слянка Дрекслея, 5-слянка Тищенко, 6-реакционная колба, 7-хлоркальциевая трубка, 8-термометр, 9-водяная баня, 10-магнитная мешалка.

Список литературы

1. ASTM D 4928. Standard Test Methods for Water in Crude Oils by Coulometric Karl Fischer Titration.
2. ASTM D 6304. Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and additives by Coulometric Karl Fisher Titration.
3. EN ISO 1297-2000. Petroleum products — Determination of water — Coulometric Karl Fisher titration method (ISO 12937:2000)
4. Копыльцова А. Б., Тарасов Б. П., Прудей П. В. Влагометрия нефти и нефтепродуктов //Контроль качества продукции. – 2014. – №. 7. – С. 49-54.
5. ГОСТ Р 54284-2010. Нефти сырые. Определение воды кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру.
6. ГОСТ Р 54281-2010. Нефтепродукты, смазочные масла и присадки. Метод определения воды кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру.
- 7.ГОСТ 24614-81. Жидкости и газы, не взаимодействующие с реактивом Фишера. Кулонометрический метод определения воды.
8. Технология и оборудования процессов переработки нефти и газа : учеб. пособие / С. А. Ахметов; под редакцией С. А. Ахметова. – спб. недра, 2006. – 868 с.
9. Сайдалиев Б. Я. Снижение солесодержания нефти при первичной переработке нефти в установке ЭЛОУ-АВТ // Universum: технические науки. – 2021. – №. 10-4 (91). – С. 16-18.
10. Harris, D.C. Quantitative Chemical Analysis. Eighth Edition. W.H. Freeman and Company, 2010.
11. Компания Mettler Toledo: офиц. сайт- <https://www.mt.com/de/de/home.htm> (дата обращения: 29.05.2024)
- 12.Компания Anton Paar: офиц.сайт - <https://www.anton-paar.com/corp-en/> (дата обращения: 29.05.2024)
13. Компания Mitsubishi Chemical Corp: офиц.сайт - <https://www.mcckf.com/> (дата обращения: 29.05.2024)
14. Компания Shimadzu: офиц.сайт - <https://www.shimadzu.com/> (дата обращения: 29.05.2024)
15. Компания LECO: офиц.сайт - <https://www.leco.com/> (дата обращения: 29.05.2024)
16. Skoog D. A. et al. Fundamentals of analytical chemistry. – Fort Worth : Saunders College Pub., 1996. – Т. 33. – С. 53-55.
17. Harris D. C. Quantitative chemical analysis // Chem. Listy. – 2004. – Т. 98. – С. 871-872.
18. Dolan J. W., Snyder L. R. Method development in liquid chromatography // Liquid Chromatography. – Elsevier, 2013. – С. 251-267.
19. Gary, J.H., Handwerk, J.H., Kaiser, M.J., & Geddes, D. (2014). Petroleum Refining: Technology and Economics, Fifth Edition (9th ed.). CRC Press. – 451 с
20. ГОСТ 32419-2022 Международный стандарт. Классификация опасности химической продукции Текст. - Москва: Стандартинформ, 2022. - 154 с.
21. Растворители нефтяные: ГОСТ 26377-84. - Взамен ГОСТ 6978-75; Введ. 01.07.85. - М.: Изд-во стандартов, 1984. - 7 с.
22. Сеничева, Л. В. Физическая химия: химическое равновесие: учеб. пособие / Л. В. Сеничева, В. А. Яграева. – Хабаровск: Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2008. – 83 с. – ISBN 978-5-7389-0676-3.

УДК 661.1/66-965.2

Шишанов М.В., Мезрин И.С., Божко А.Ю., Евтюгин А.С., Шамонская В.М.

Влияние кремнийорганических лаков на качество углеродного волокна на основе гидратцеллюлозы

Шишанов Михаил Валентинович – к.т.н., исполняющий обязанности заведующего кафедрой;

shishanov.m.v@muctr.ru;

Мезрин Иван Сергеевич – студент бакалавриата группы П-36 кафедры ХТПЭиУМ;

Божко Артем Юрьевич – студент бакалавриата группы П-36 кафедры ХТПЭиУМ;

Евтюгин Артем Сергеевич – студент бакалавриата группы П-36 кафедры ХТПЭиУМ;

Шамонская Виктория Михайловна – студент бакалавриата группы П-36 кафедры ХТПЭиУМ;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В данной статье рассмотрено влияние различных кремнийорганических лаков на качество углеродного волокна на основе гидратцеллюлозы. Кремнийорганические лаки использовались в качестве пропиточного материала перед процессом первичной карбонизации. Для лаков приведены данные по составу, температуре термической деструкции, а также по их влиянию на свойство продукта - "черного" углеродного волокнистого материала.

Ключевые слова: углеродное волокно, гидратцеллюлоза, кремнийорганические лаки, полисилоксаны, пропитка

The influence of organosilicon varnishes on the quality of carbon fibers based on hydrate cellulose

Shishanov M.V., Mezrin I.S., Bozhko A.Y., Evtyugin A.S., Shamonskaya V.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses about influence of various organosilicon varnishes on the quality of carbon fiber based on hydrate cellulose. Organosilicon varnishes were used as a dope before the low carbonization process. For varnishes composition data, temperature of thermal destruction and their influence on the properties of end-product are given.

Key words: carbon fiber, hydrate cellulose, organosilicon varnishes, organosilicon, carbon fiber dope

Введение

Углеродные волокна обладают поистине уникальными физико-химическими и механическими свойствами, благодаря чему они находят применение в различных областях. Среди всех видов волокон особо выделяются основанные на полиакрилонитриле (ПАН) и гидратцеллюлозе.

Волокна на основе гидратцеллюлозы (ГЦ) являются одними из самых популярных не только благодаря своим выдающимся свойствам, но и за счет дешевизны сырья, а также, в отличие от ПАН волокон, отсутствием выхода токсичных газов в процессе производства. На основе ГЦ вырабатываются теплозащитные, высокопрочные высокомодульные углеродные материалы, а также материалы с заданными электрофизическими, сорбционными и другими характеристиками. Придать различные свойства конечному материалу позволяет изменение условий обжига углеродного волокна (УВ), а также использование различных пропиток перед стадией обжига. В открытом доступе есть работы, рассматривающие влияние различных условий получения УВ на его свойства [1-3], однако исследования связи различных пропиток с качеством конечного материала почти отсутствуют.

Есть лишь отдельные упоминания использования пропиток на основе органосилоксанов при исследованиях других факторов, влияющих на качество УВ [2]. Исходя из повышенной термостойкости кремнийорганических лаков (далее КО), была выдвинута гипотеза: данные лаки при использовании в качестве пропитки перед процессом карбонизации могут повысить выход углерода конечного УВ. Данное

утверждение основано на том, что основные процессы пиролиза целлюлозы происходят при температуре около 350°C, что соответствует температуре термической деструкции некоторых КО лаков. Однако деструкции связи Si-O не наблюдается даже при температуре 550 °C [3]. Пропитки на их основе являются антипиренами и увеличивают выход углеродного кокса и летучих продуктов, но уменьшают выход смол. Механизм заключается в том, что добавка, обладающая свойствами кислоты Льюиса, стимулирует реакции конденсации, за счет чего увеличивается выход твердого остатка.

Исходя из этого, исследование влияния термостойких КО лаков на качество УВ, что является целью данной работы, является актуальным и перспективным исследованием.

Согласно работе [4], начало потерь массы полидиметилсилоксана наблюдается при 220°C, а характеристическая вязкость начинает увеличиваться уже при 170°C. С повышением температуры вязкость растет, достигает максимального значения при 300°C, а затем с дальнейшим повышением температуры уменьшается. Авторы отмечают, что возрастание вязкости связано, по-видимому, с увеличением молекулярной массы полимера, в результате поликонденсации за счет концевых гидроксильных групп. При температуре выше 220°C наряду со структурными изменениями, начинается термораспад полимера с выделением низкомолекулярных продуктов, обуславливающий потери массы выше 300°C деполимеризация становится доминирующим процессом.

В начальной стадии процесс термодеструкции подчиняется уравнению реакции первого порядка за счет термического распада каждой макромолекулы полимера в отдельности с образованием, например, двойных связей или циклов. Затем начинается взаимодействие двух измененных макромолекул друг с другом, что приводит ко второму порядку реакции. Одновременное участие реакций первого и второго порядков в одном процессе дает наблюдаемый промежуточный порядок.

В работе были исследованы три образца лаков, которыми пропитывали ткань из ГЦ волокнистого материала.

Лак КО-926 (рис. 1) представляет собой 48-56%-й раствор полиметилфенилсилоксановой смолы в толуоле. Он предназначен для изготовления слоистых электроизоляционных пластмасс, используемых в электрических машинах и аппаратах с изоляцией класса нагревостойкости "Н" (рабочая температура 180 °С).

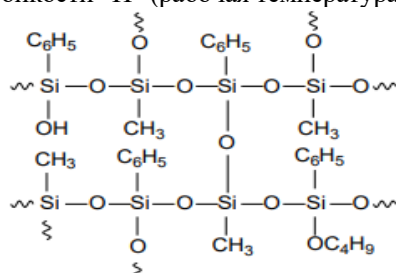


Рис. 1 – Структура полимера, лежащего в основе лака КО-926

Немодифицированный лак КО-921 (рис. 2) обладает высокой термостойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами, большой клеящей и пропитывающей способностью, влаго- и грибовстойкостью. Лак КО-921 отличается пониженной температурой сушки. Он применяется для пропитки стеклянной оплетки проводов и кабелей. Кроме того, он может быть использован в качестве нагревостойкого пропиточного и покровного лака, выдерживающего температуру до 250°С, а также для защиты электрических машин и аппаратов от действия влаги и грибковой плесени. Лак КО-921 представляет собой 50-55 %-й раствор полиметилфенилсилоксана в толуоле.

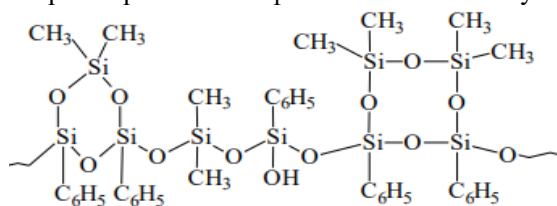


Рис. 2 – Структура полимера, лежащего в основе лака КО-921

Лак КО-85 представляет собой смесь раствора полифенилсилоксановой смолы в толуоле и раствора полибутилметакрилатной смолы в смеси ацетона, этилацетата и бутилацетата. Кремнийорганический лак КО-85 относится к типу термостойких ЛКМ. Стоит заметить, что температура деструкции данного лака меняется в зависимости от литературного источника от 250 до 500°С, однако в характеристиках лака от поставщика была заявлена температура в 250°С, поэтому далее будет использоваться именно она.

Однако, не исключен факт того, что производитель намеренно указал пониженную рабочую температуру данного лака.

Согласно работе [5], при добавлении к дифункциональным силоксановым производным трихлорсилоксана, содержащим, как правило, метильные и фенильные группы, получается продукт, способный к сшиванию с поверхностью УВ.

Свойства использованных лаков представлены в таблице 1. Все лаки представляют собой органосилоксановый полимер, растворенный в толуоле в пропорции примерно 1:1 по массе.

Таблица 1 - свойства КО лаков

Название лака	Температура деструкции, °С	Доля нелетучих веществ, %	Время высыхания при t=200°С, мин
КО-85	250	15±2	180
КО-921	250	50±2	15
КО-926	180	50±2	25

Лак КО-85 был приобретен у поставщика CERTA, тогда как лаки КО-921 и КО-926 синтезированы в лаборатории по рекомендациям из источника [6].

Экспериментальная часть

Пропитку УВ проводили вымачиванием исходного волокнистого материала в растворе лака в чашке Петри. Образец считался пропитанным после полного высыхания жидкости в чашке. Количество лака, оставшегося на волокнистом материале, находилось по формуле (1).

$$m_{\text{пр}} = m_{\text{исх}} - m_{\text{до}}, \quad (1)$$

где $m_{\text{пр}}$ – масса пропитки, оставшейся на образце,

$m_{\text{исх}}$ – масса пропитанного образца,

$m_{\text{до}}$ – масса образца без пропитки

Первичная карбонизация ГЦ УВ была проведена в одинаковых для всех образцов условиях. На установке, представленной на рисунке 3, нагрев образцов велся от комнатной температуры до 950°С при постоянной подаче инертного газа, затем выдерживался в течение 10 минут, после чего нагрев отключался. Извлечение образца и отключение подачи инертного газа производилось при достижении 100°С в реакторе. Также, в условиях первичной карбонизации ГЦ УВ были проведены исследования потери массы сухих лаков при нагревании до 950°С. В керамическую лодочку известной массы заливалась созданная ранее пропитка, после высыхания жидкости лодочка с сухим остатком взвешивалась, затем помещалась в реактор, в котором нагревалась до 950°С при условиях, описанных в процессе первичной карбонизации. После остывания реактора лодочка с остатками пропитки взвешивалась. По формуле (2) рассчитывался процент массы остатка пропитки. Расчетные данные представлены в таблице 2.

$$\Delta m_c = \frac{m_{\text{ост}}}{m_{\text{сух}}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где Δm_c – процент массы остатка пропитки,

$m_{\text{ост}}$ – масса остатка пропитки, $m_{\text{сух}}$ – масса высушенной пропитки

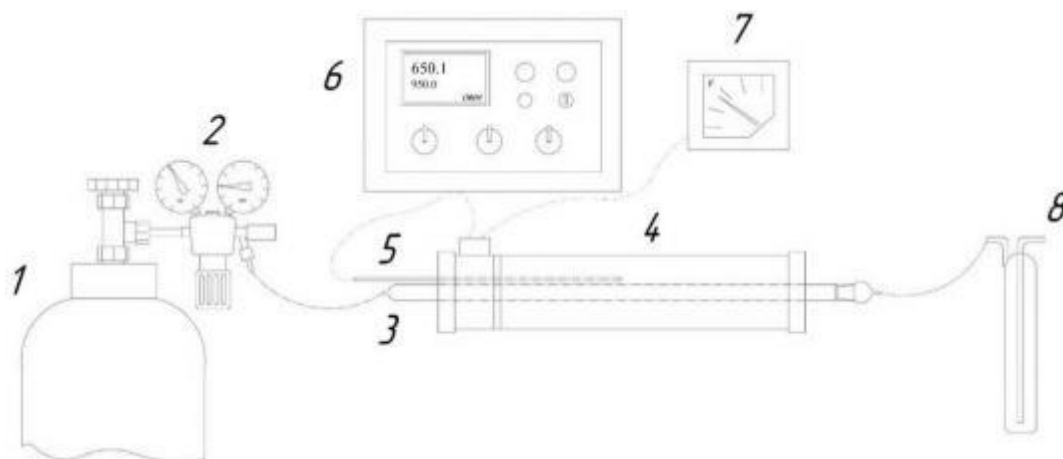


Рис. 3 – схема установки первичной карбонизации. 1 – баллон с техническим азотом, 2 – двухступенчатый регулятор давления, 3 – кварцевый реактор, 4 – печь, 5 – термопара в керамике, 6 – ТРМ210 ПИД-регулятор, 7 – вольтметр, 8 – склянка Дрекслея.

Конечные свойства УВ оценивались по потерям массы в процессе карбонизации по формуле 3.

$$\Delta m = \frac{m_{\text{исх}} - m_{\text{после}}}{m_{\text{исх}}} - \Delta m_c m_{\text{пр}}, \quad (3)$$

где Δm – потеря массы в процессе карбонизации, $m_{\text{после}}$ – масса УВ после карбонизации, $m_{\text{ост}}$ – масса сухого остатка пропитки.

Исходя из полученных данных, представленных в таблице 2, можно сделать вывод о положительном влиянии КО лаков на выход углерода карбонизированного волокна. С увеличением температуры деструкции КО лаков выход углерода увеличился.

Таблица 2 - Остаточная масса карбонизированного УВ

Образец исследования	Остаточная масса волокна, %	Процент массы остатка лака, %
Чистый образец	7,95	–
КО-926	13,92	6
КО-921	14,27	5
КО-85	14,17	10

Заключение

На рисунке 4 отчетливо видно положительное влияние добавления КО пропиток на выход углерода УВ, однако влияние свойств лаков на данный параметр не наблюдается. Отсюда можно сделать вывод о том, что для повышения выхода УВ необязательно использовать КО лаки с наилучшими свойствами, а достаточно использовать самый доступный.

Несмотря на то, что полученные данные соответствуют предположению, значения остаточной массы волокна у чистого образца составляют 7,95%, у пропитанных образцов 14%, что является очень низким показателем даже для чистого УВ. Остаточная масса волокна в других литературных источниках для чистого ГЦ волокна составляют 15–20%, а для образцов, пропитанных антипиренами, 25–30%. Предполагается, что такие низкие значения массы остатка получены из-за использования технического азота, содержащего 0,4–2,0 об.% примесей кислорода, или из-за недостаточной герметичности реактора.

Попадание кислорода в реактор способствовало образованию СО и СО₂, что и привело к таким большим потерям углерода.



Рис. 4 – Сравнение остаточной массы волокна

Список литературы

1. Черненко Д.Н., Бейлина Н.Ю., Черненко Н.М. "Влияние предварительной отделки исходных гидратцеллюлозных нитей на прочность графитированных волокон и изменение свойств углеродных волокон при высокотемпературной обработке" - 2014 г. - С.1-7.
2. Пьер О., Кристоф С., Рене П., Сильвии Луазон, Роман Кониг, Ален Гюзтт. "Способ получения углеродных волокнистых структур путем карбонизации целлюлозного предшественника" - 2010 г. - С.2-9.
3. Курбанова М.А., Исмаилов И.И. "Антипирены на основе борсодержащих кремнийорганических соединений" // Химия и химическая технология том 58, вып. 12 - 2015 г. - С.14-16
4. Балыкова Т.Н., Родэ В.В. "Успехи в области изучения деструкции и стабилизации силоксановых полимеров том 38, вып. 4" - 1969 г. - 668 с.
5. Соломон Д.Г. "Химия органических пленкообразователей" / пер. с англ. под ред. Гуля В.Е.- 1971 г. - С. 98-101.
6. Потапов Е.Э. "Химия элементоорганических мономеров и полимеров. Методические указания для выполнения лабораторных работ в двух частях. Часть 2. Химия элементоорганических полимеров" - 2006 г. - С. 102-111.

УДК 547.789.1

Хохлова Е.А., Басанова Е.И., Серова О.А., Бормотов Н.И., Скарнович М.О., Шишкина Л.Н., Никитина П.А.

Синтез бензамидов, оценка их цитотоксичности и противовирусной активности в отношении вируса осповакцины в культуре клеток Vero

Хохлова Елена Александровна¹, студентка 3-го курса бакалавриата факультета нефтегазохимии и полимерных материалов; 211460@muctr.ru;

Басанова Елизавета Ивановна¹, ведущий инженер кафедры технологии тонкого органического синтеза и химии красителей; basanova.elizavetka@mail.ru;

Серова Ольга Алексеевна², н.с. отдела профилактики и лечения особо опасных инфекций ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора;

Бормотов Николай Иванович², заведующий лабораторией химических препаратов отдела профилактики и лечения особо опасных инфекций ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора;

Скарнович Максим Олегович², с.н.с. отдела профилактики и лечения особо опасных инфекций ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора;

Шишкина Лариса Николаевна², д.б.н., заведующая отделом профилактики и лечения особо опасных инфекций ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора;

Никитина Полина Андреевна¹, к.х.н., доцент кафедры технологии тонкого органического синтеза и химии Красителей.

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

²ФБУН Государственный научный центр вирусологии и биотехнологии «Вектор» Роспотребнадзора, Россия, Новосибирская обл., р.п. Кольцово, 630559.

В работе ацилированием 2-аминотиазола с помощью производных бензоилхлорида были синтезированы бензамиды. Рассмотрены спектральные особенности бензамидов с разными тиазольными фрагментами. Были оценены их цитотоксичность и вирусингибирующая активность в отношении вируса осповакцины.

Ключевые слова: 2-аминотиазолы, амиды, вирус осповакцины, противовирусная активность, цитотоксичность, ¹H ЯМР спектроскопия, ортопоксвирусы

Synthesis of benzamides, evaluation of their cytotoxicity and antiviral activity against vaccinia virus in Vero cell culture

Khokhlova E.A.¹, Basanova E.I.¹, Serova O.A.², Bormotov N.I.², Skarnovich M.O.², Shishkina L.N.², Nikitina P.A.¹

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

²State Research Centre of Virology and Biotechnology VECTOR, Koltsovo, Novosibirsk Region

In this work, benzamide compounds were synthesized by acylation of 2-aminothiazole using benzoyl chloride. The spectral features of benzamides with different thiazole fragments were considered. Their cytotoxicity and viral inhibitory activity against the Vaccinia virus were evaluated.

Keywords: 2-aminothiazoles, amides, Vaccinia virus, antiviral activity, cytotoxicity, ¹H NMR spectroscopy, orthopoxviruses

Введение

В июле 2022 года Всемирная организация здравоохранения объявила продолжающуюся вспышку оспы обезьян чрезвычайной ситуацией в области общественного здравоохранения. Прекращение программы вакцинации против натуральной оспы в 1980 г. привело к отсутствию иммунитета против ортопоксвирусных инфекций человека, в том числе зоонозных, на что указывают многочисленные сведения о случаях заражения людей ортопоксвирусами [1]. Существующие препараты для лечения ортопоксвирусных инфекций имеют большое количество ограничений и побочных эффектов, например, повышение ферментов печени, тошнота и рвота [2]. Поэтому необходимо разрабатывать новые противовирусные структуры, обладающие высокой активностью и низкой цитотоксичностью. Известно, что производные

тиазола содержатся во многих сильнодействующих биологически активных молекулах, таких как тиамин [3], ритонавир [4], фентиазак [5] и тиазофуриин [6]. Согласно исследованиям, фармакофорная модель соединений, проявляющих биологическую активность против ортопоксвирусов, включает в себя липофильный (гидрофобный) фрагмент, который должен быть связан с ароматической системой - линкером, содержащим доноры и акцепторы водородных связей [7]. В клинически одобренном препарате против оспы ST-246 линкером является амидная связь, которая также является акцептором и донором водородной связи, что делает ее универсальной функциональной группой для взаимодействия с биологическими молекулами [8]. Таким образом, исследование и разработка молекул на основе тиазолов с амидными группами представляет интерес при поиске новых

производных, обладающих потенциальной биологической активностью в отношении ортопоксвирусов.

Результаты и обсуждение

Одним из основных методов получения амидов является модификация реакции Шоттена-Баумана – метод Эйнхорна, заключающийся в ацилировании исходного амина соответствующими производными хлорангидрида в пиридине [9].

Изначально было получено три исходных 2-аминотиазола **1-3**, на основе которых в дальнейшем были синтезированы амиды.

Исходный 2-амино-4-фенилтиазол **1** был получен с помощью синтеза Ганча, где сначала при взаимодействии ацетофенона с молекулярным йодом образуется α -галогенкарбонильное производное, вступающее в реакцию конденсации с тиомочевинной при кипячении (Схема 1) [10].

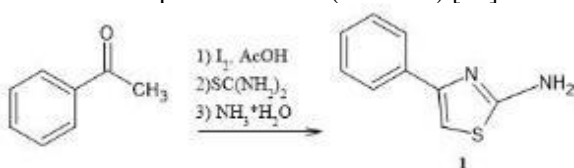


Схема 1. Синтез 2-амино-4-фенилтиазола **1**.

2-Амино-6-метоксибензотиазол **2** был получен в ходе реакции изомеризации промежуточного 2-тиоцианзамещенного анилина в ледяной уксусной кислоте при комнатной температуре. Образование 2-тиоцианзамещенного анилина происходит за счет взаимодействия исходного анизида и диородана,

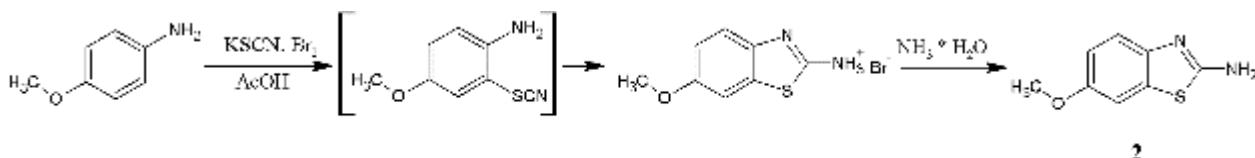


Схема 2. Синтез 2-амино-6-метоксибензотиазола **2**.

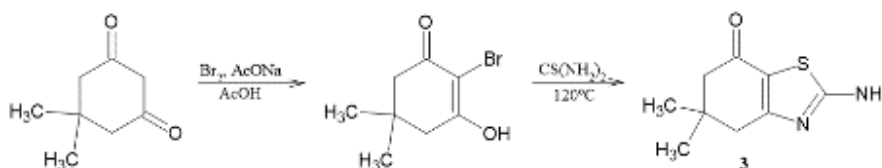


Схема 3. Синтез бензотиазола **3**.

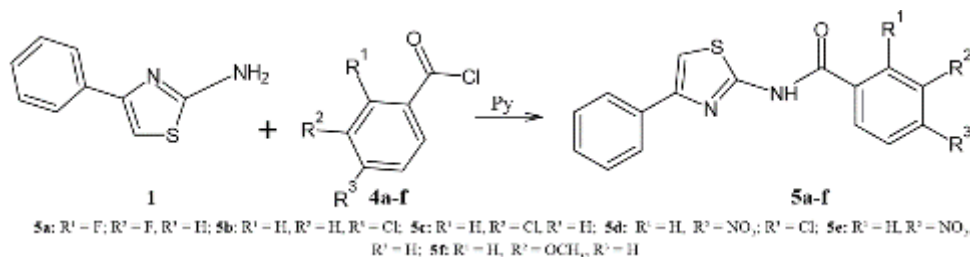


Схема 4. Получение бензамидов **5a-f**.

который образуется в результате реакции роданида калия с бромом. (Схема 2) [10].

Бензотиазол **3** был синтезирован в две стадии. Сначала была проведена реакция монобромирования димедона с ацетатом натрия в уксусной кислоте при перемешивании при комнатной температуре. Затем полученный 2-бромодимедон вступал в реакцию циклизации с тиомочевинной при нагревании (Схема 3) [11].

Затем реакцией ацилирования 2-амино-4-фенилтиазола **1** с хлорангидридами **4a-f** при длительном перемешивании смеси при комнатной температуре в пиридине были получены бензамиды **5a-f**. Контроль реакции проводился с помощью тонкослойной хроматографии (Схема 4). Выходы продуктов составили от 33 до 87 %, при этом самый низкий выход соответствует производному со фтором в *орто*-положении бензоилхлорида (33 %), а наибольший выход 84-87 % для *мета*- и *пара*-замещенных в фенильном фрагменте соединений (**5e,5b**).

Реакцию ацилирования бензотиазола **2** хлорангидридами **4c-e** проводили в пиридине при нагревании 50-70 °C (Схема 5). В результате были получены бензамиды **6a-c**. Наибольший выход в 75 % у дизамещенного производного **6b**.

Бензотиазол **3** был также ацилирован производными хлорангидрида **4b-d** в пиридине перемешиванием при комнатной температуре с получением бензамидов **7a-c** (Схема 6). Выход продуктов составил от 18 до 77 %. Также самый высокий выход соответствует дизамещенному производному **7a**.

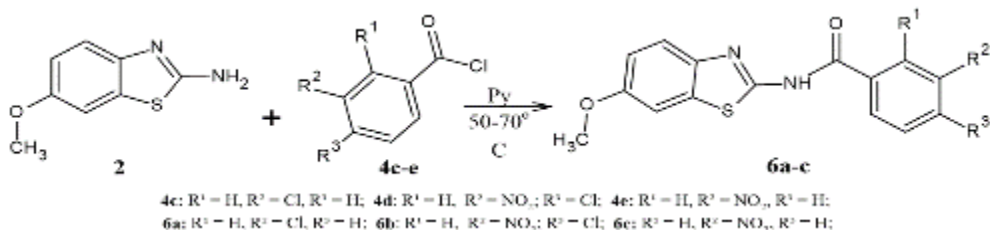


Схема 5. Получение бензамидов 6a-c.

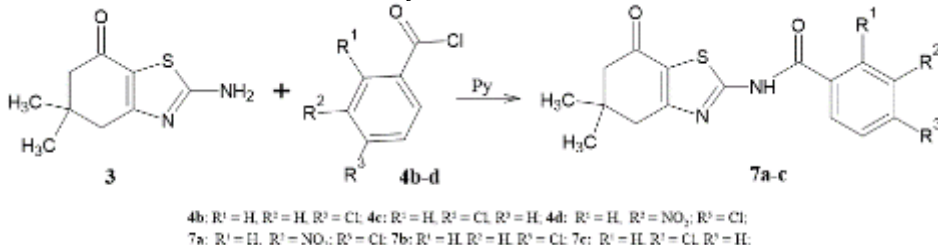


Схема 6. Получение бензамидов 7a-c.

В таблице 1 представлены выходы синтезированных амидов.

Таблица 1. Выходы полученных амидов.

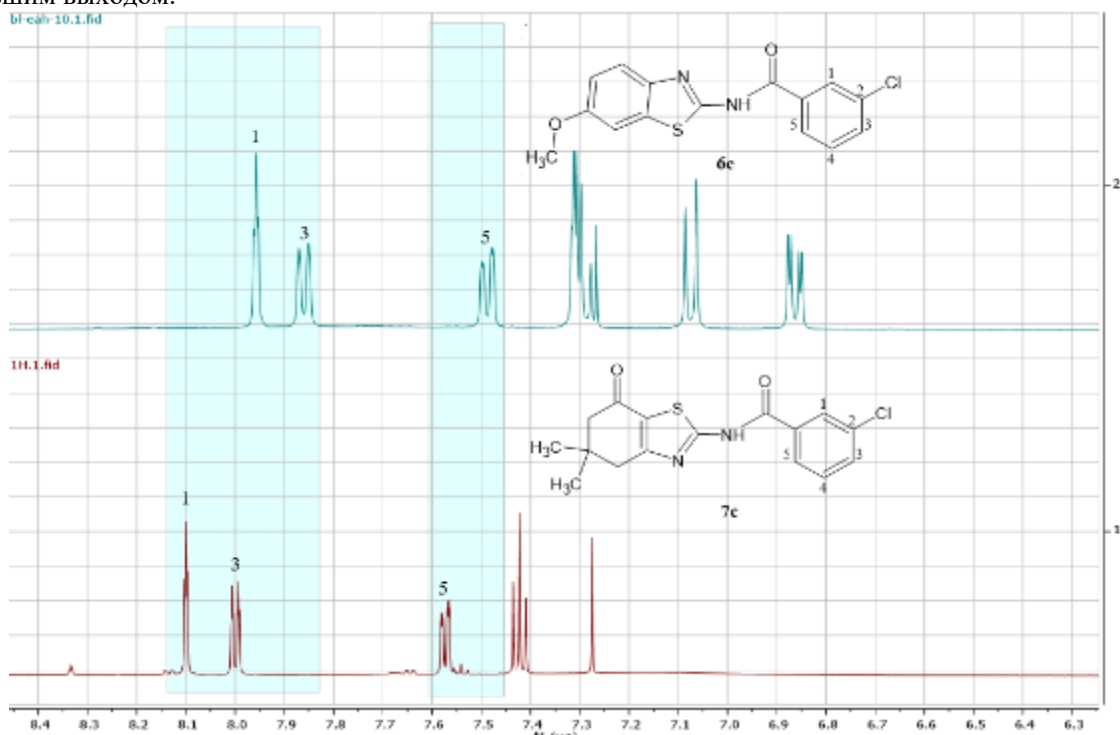
№	R ¹	R ²	R ³	Выход, %
5a	F	F	H	33
5b	H	H	Cl	84
5c		Cl	H	73
5d		NO ₂	Cl	65
5e		NO ₂	H	87
5f		H	OCH ₃	63
6a		NO ₂	H	33
6b		NO ₂	Cl	75
6c		Cl	H	68
7a		NO ₂	Cl	77
7b		H	Cl	18
7c		Cl	H	47

Соединения с двумя электронными акцепторами в *мета* и *пара* положении были получены с наибольшим выходом.

Полученные соединения охарактеризованы данными ¹H ЯМР спектроскопии и температурами плавления. ¹H ЯМР спектры регистрировались в растворителях DMSO-d₆ и CDCl₃.

Сравнивая ¹H ЯМР спектры соединений 5c и 7c, имеющих одинаковый фрагмент производного бензойной кислоты, но разные тиазольные фрагменты, наблюдаются различные сигналы протонов бензольного кольца в части производного бензойной кислоты (Рисунок 1).

У амида 7c триплет наблюдается на 8,1 м. д. с константой $J=1,9$ Гц и относится к протону при C-1. Дублет триплетов на 8,0 с константой $J=7,8$ Гц и $J=7,8$ Гц относится к протону при C-3, а дублет триплетов на 7,57 м. д. с константой $J=8,0$ Гц и $J=1,1$ Гц относится к протону при C-5. У амида 6c те же протоны экранированы за счет наличия электронодонорной метоксигруппы, находящейся в тиазольной части.

Рисунок 1. Сравнение ¹H ЯМР спектров амидов 6c и 7c в CDCl₃ в области 6.2-8.5 м. д.

Соединения **5a-f** были испытаны на биологическую активность в отношении вируса осповакцины в ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора (Кольцово, Новосибирская область). Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Показатели цитотоксичности и противовирусной активности соединений **3a-f** и ST-246 в отношении вируса осповакцины в культуре клеток Vero.

№	TC ₅₀ , мкг/мл	IC ₅₀ , мкг/мл	SI (TC ₅₀ /IC ₅₀)
5a	>100	на	0
5b	>100	0,84	>119
5c	48,9	на	0
5d	29,8	на	0
5e	55,8	на	0
5f	4,5	на	0
ST-246	>100	0,01	>10000

Примечание: TC₅₀ – 50 %-я цитотоксическая концентрация, при которой разрушаются 50 % клеток в неинфицированном монослое; IC₅₀ – 50 %-я ингибирующая концентрация, при которой сохраняется 50 % клеток в инфицированном монослое. SI – это индекс селективности препарата (TC₅₀/IC₅₀). на – нет активности.

Амид **5a** не токсичен, но и не активен в отношении вируса осповакцины. Бензамиды **5c-e**, содержащие один электронный акцептор в *мета*- или два электронных акцептора в *пара*-положении, имеют умеренную цитотоксичность и также не активны. При этом амид **5f**, содержащий один электронодонорный заместитель в *мета*-положении, обладает очень сильной цитотоксичностью (TC₅₀ = 4,5 мкг/мл). Бензамид **5b** (TC₅₀ > 100 мкг/мл и IC₅₀ = 0,84 мкг/мл), содержащий в *пара*-положении хлор в ряду **5a-f**, является единственным соединением, нетоксичным для клеток и активным в отношении вируса осповакцины. Индекс селективности SI > 119, что делает производное **5b** наиболее перспективным антиортопоксвирусным соединением. Вероятно, что замена аминотиазольного фрагмента может способствовать увеличению противовирусной активности в отношении ортопоксвирусов производных амидов **6a-c** и **7a-c**.

Заключение

В рамках исследовательской работы были ацилированы 2-аминотиазолы **1-3** с получением амидов, которые могут иметь большое значение для разработки новых антиортопоксвирусных препаратов. Наиболее активным в ряду производных 4-фениламинотиазола **1** оказался амид **5b** с хлором в *пара*-положении бензоильного фрагмента. Дальнейшие исследования должны быть направлены

на синтез новых производных тиазола с целью выявления активных соединений в отношении ортопоксвирусов и анализа зависимости их активности от строения.

Вирусологические исследования проведены при финансовой поддержке Государственного задания ФБУН ГНЦ вирусологии и биотехнологии «Вектор» Роспотребнадзора.

Список литературы

1. Wenham C., Eccleston-Turner M. Monkeypox as a PHEIC: implications for global health governance //The Lancet. – 2022. – Т. 400. – №. 10369. – С. 2169-2171.
2. Ghafari S. et al. Anti-Monkeypox Infection Approaches: From Prevention to Therapeutic Lines //Clinical Pharmacology in Drug Development. – 2023.
3. Tanphaichitr V. et al. Thiamine //Handbook of vitamins. – 2001. – №. Ed. 3. – С. 275-316.
4. Karthikeyan M. S. Synthesis, analgesic, anti-inflammatory and antimicrobial studies of 2, 4-dichloro-5-fluorophenyl containing thiazolotriazoles //European journal of medicinal chemistry. – 2009. – Т. 44. – №. 2. – С. 827-833.
5. Насонов Е. Л. Применение нестероидных противовоспалительных препаратов и ингибиторов циклооксигеназы-2 в начале XXI века//Русский Медицинский Журнал. – 2003. –Том 11. –№ 7. –с. 375–378.
6. Milne G. W. A. Handbook of Antineoplastic Agents. London, UK: Gower. – 2000.
7. P. S. Sen Gupta, S. K. Panda, A. K. Nayak, M. K. Rana, Identification and Investigation of a Cryptic Binding Pocket of the P37 Envelope Protein of Monkeypox Virus by Molecular Dynamics Simulations // J. Phys. Chem. Lett. 2023, 14, 3230–3235.
8. Yang G. et al. An orally bioavailable antipoxvirus compound (ST-246) inhibits extracellular virus formation and protects mice from lethal orthopoxvirus challenge //Journal of virology. – 2005. – Т. 79. – №. 20. – С. 13139-13149.
9. Дж Л. Именные реакции. Механизмы органических реакций //М.: Бином. Лаборатория знаний. – 2009.
10. Митянов В.С., Мирошников В.С. // Синтез гетероциклических соединений: лабораторные работы: учеб. пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020. – 80 с.
11. Galochkina A.V., Bollikanda R.K., Zarubaev V.V., Tentler D.G., Lavrenteva I.N., Slita A.V., Chirra N., Kantevari S. Synthesis of novel derivatives of 7,8-dihydro-6H-imidazo[2,1-b][1,3]benzothiazol-5-one and their virus-inhibiting activity against influenza A virus // Arch. Pharm. (Weinheim). - 2019. 352(2): e1800225.

УДК 547.781.1

Язева А.В., Басанова Е.И., Серова О.А., Шишкина Л.Н., Бормотов Н.И., Никитина П.А.

Синтез имидазолов, обладающих потенциальной биологической активностью в отношении ортопоксвирусовЯзева Алина Владимировна¹ – студентка 1-го курса магистратуры факультета нефтегазохимии и полимерных материалов; 190726@muctr.ruБасанова Елизавета Ивановна¹ – ведущий инженер кафедры технологии тонкого органического синтеза и химии красителей; E-mail: basanova.elizavetka@mail.ruСерова Ольга Алексеевна² – н.с. отдела профилактики и лечения особо опасных инфекций ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» РоспотребнадзораБормотов Николай Иванович² – заведующий лабораторией химических препаратов отдела профилактики и лечения особо опасных инфекций ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» РоспотребнадзораШишкина Лариса Николаевна² – д.б.н., заведующая отделом профилактики и лечения особо опасных инфекций ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» РоспотребнадзораНикитина Полина Андреевна¹ – к.х.н., доцент кафедры технологии тонкого органического синтеза и химии красителей, E-mail: polinandrevna@yandex.ru;¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва.²ФБУН Государственный научный центр вирусологии и биотехнологии «Вектор» Роспотребнадзора, Россия, Новосибирская обл., р.п. Кольцово, 630559.*В ходе работы было проведено восстановление 1-гидроксиимидазолов трифенилфосфином или хлорацетоном. В качестве потенциальных биологически активных соединений в отношении ортопоксвирусных инфекций получены новые производные имидазола. Рассмотрены спектральные особенности новых соединений и исходных 1-гидроксиимидазолов.**Ключевые слова: восстановление, имидазолы, трифенилфосфин, ¹H ЯМР спектроскопия, ортопоксвирусы.***Synthesis of imidazoles with potential biological activity against orthopoxviruses**Yazeva A.V.¹, Basanova E.I.¹, Serova O.A.², Bormotov N.I.², Shishkina L.N.², Nikitina P.A.¹¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation²State Research Centre of Virology and Biotechnology VECTOR, Koltsovo, Novosibirsk Region*The reduction of 1-hydroxyimidazole with triphenylphosphine or chloroacetone has been studied. New imidazole derivatives have been obtained as potential biologically active compounds against orthopoxvirus infections. The spectral features of the new compounds and starting 1-hydroxyimidazoles were considered.**Keywords: reduction, imidazoles, triphenylphosphine, ¹H NMR spectroscopy, orthopoxviruses.***Введение**

Несмотря на то, что вирус натуральной оспы считается побежденным, в настоящее время всё чаще фиксируются вспышки зоонозных ортопоксвирусных инфекций. Так в 2022 году получил широкое распространение среди людей вирус оспы обезьян [1]. Специфические виды лечения или вакцины от оспы обезьян отсутствуют, поэтому разработка потенциально биологически активных соединений против ортопоксвирусов становится актуальной [2]. Производные имидазола и 1-гидроксиимидазола являются ценными полупродуктами в органическом синтезе и обладают широким спектром биологической активности [3-7]. Ранее на кафедре технологии тонкого органического синтеза и химии красителей были синтезированы производные 1-гидроксиимидазола проявляющие активность в отношении вируса осповакцины, но с достаточно высокой цитотоксичностью (т.е. с низкой цитотоксической концентрацией), что сказывалось на индексе селективности (SI) [8-9]. Поэтому целью данного исследования является получение имидазолов, обладающих более низкой цитотоксичностью по сравнению с ранее изученными 1-гидроксиимидазолами.

Результаты и обсуждение

Наиболее распространённым и удобным методом синтеза 1-гидроксиимидазолов является конденсация исходных альдегидов с оксимами и ацетатом аммония в уксусной кислоте [10]. Также существует множество способов восстановления 1-гидроксиимидазолов, и наиболее популярными восстановителями являются PCl_3 , $(\text{Ph})_3\text{P}$, триалкилфосфиты, TiCl_3 и др. В литературе упоминаются галогензамещенные соединения с электроноакцепторными группами ($\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ [11] и хлорацетон [12]) в качестве восстановителей N-гидрокси-группы имидазола.

Реакцией нитрозирования [13,14] были получены исходные оксимы, а далее по известной методике [15], реакцией конденсации с альдегидами синтезированы производные 1-гидроксиимидазола **1–16** (схема 1). Были подобраны условия для восстановления. Использование для восстановления трифенилфосфина [12,13] приводит к целевым продуктам с умеренными выходами, обусловленными трудностями очистки. Поэтому в качестве альтернативных условий восстановления производных **4–5,7** был выбран хлорацетон в присутствии триэтиламина в ДМФА. Исходный хлорацетон **33** был получен при взаимодействии ацетона и сульфурилхлорида при 0 °C (схема 2) [16,17].

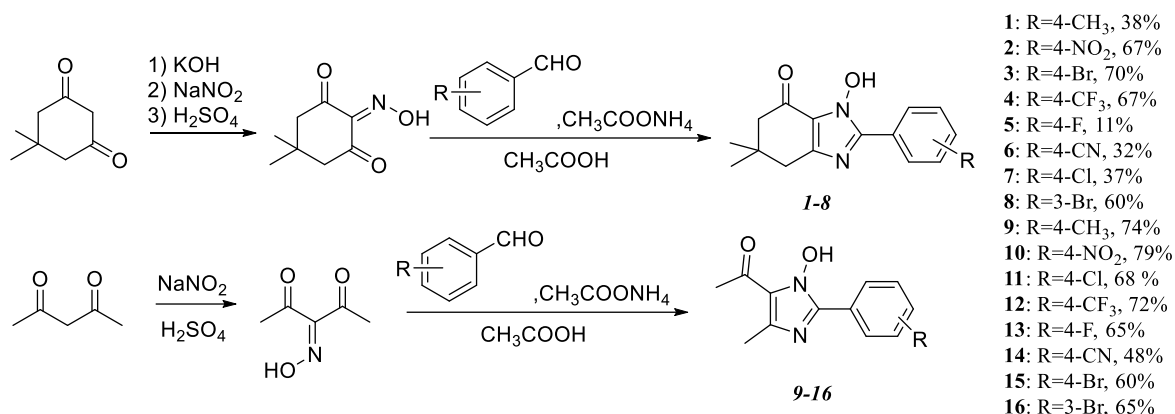


Схема 1. Получение 1-гидроксиимидазолов 1–16.

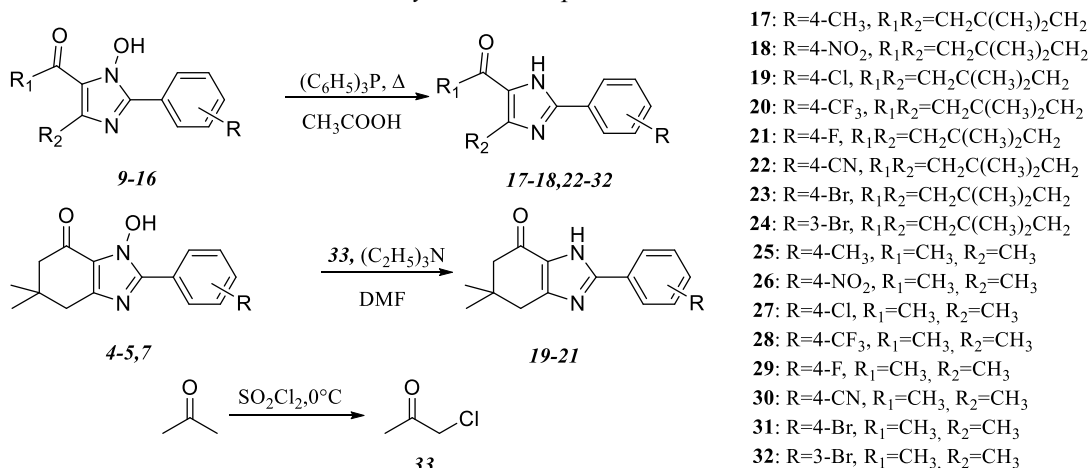


Схема 2. Восстановление 1-гидроксиимидазолов 17–32.

Для подтверждения протекания реакции восстановления сравнивали ¹H ЯМР спектры полученного продукта с исходным субстратом. Для 1-гидроксиимидазола **9** сигналы протонов двух метильных групп проявляются в виде синглетов на 2.39 и 2.36 м.д., а одна совпадает с сигналом растворителя на 2.50 м.д. Протоны метильных групп восстановленного соединения **25** дезэкранированы на 2.64, 2.58 и 2.39 м.д. (Рис. 1). Сигналы протонов ароматического кольца соединения **9** можно наблюдать в виде дублетов при 7.99 м.д. (*J*=8.0 Гц) и 7.30 м.д. (*J*=8.0 Гц), в то время как у восстановленного **25** смещаются на 8.13 (*J*=8.1 Гц) и 7.41 (*J*=8.1 Гц) м.д., соответственно (Рис.1).

Все полученные производные были исследованы на биологическую активность в отношении ортопоксвирусов в ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора (Кольцово, Новосибирская область).

Для соединений с «зафиксированной» карбонильной группой в положении 5 гетероцикла наблюдалось снижение токсичности соединений. Так, для пары соединений 1-гидроксиимидазола **1**

(ТС₅₀=29.5 мкг/мл) и восстановленного имидазола **17** (ТС₅₀>100 мкг/мл) уменьшилась цитотоксичность, что привело к увеличению индекса селективности от 33 до 102, соответственно, при близких значениях вирусингибирующей концентрации (**1**, IC₅₀=0.89 мкг/мл и **17**, IC₅₀=0.97 мкг/мл). Также нетоксичными стали производные, содержащие в *пара*-положении фенильного кольца циано-группу (**22**) и атом брома (**23**) с ТС₅₀>100 по сравнению с исходными 1-гидроксиимидазолами **6** (ТС₅₀=49.2 мкг/мл) и **3** (ТС₅₀=9.9 мкг/мл). Для нитросодержащих структур **2** (ТС₅₀=42.9 мкг/мл) и **18** (ТС₅₀=29.5 мкг/мл) при восстановлении гидрокси-группы цитотоксичность немного увеличилась, но при этом вирусингибирующая концентрация стала меньше (**2**, IC₅₀=0.04 мкг/мл и **18**, IC₅₀=0.02 мкг/мл). В связи с изменением цитотоксичности значительно изменились индексы селективности для всех производных имидазола. Так для соединения лидера **23** по сравнению с исходным 1-гидроксиимидазолом **3** индекс селективности вырос с 62 до 2112. Для циано-производных индекс селективности вырос с 351 (**6**) до 1123 (**22**), а для нитро-производных с 1072 (**2**) до 1571 (**18**) (Таблица 1).

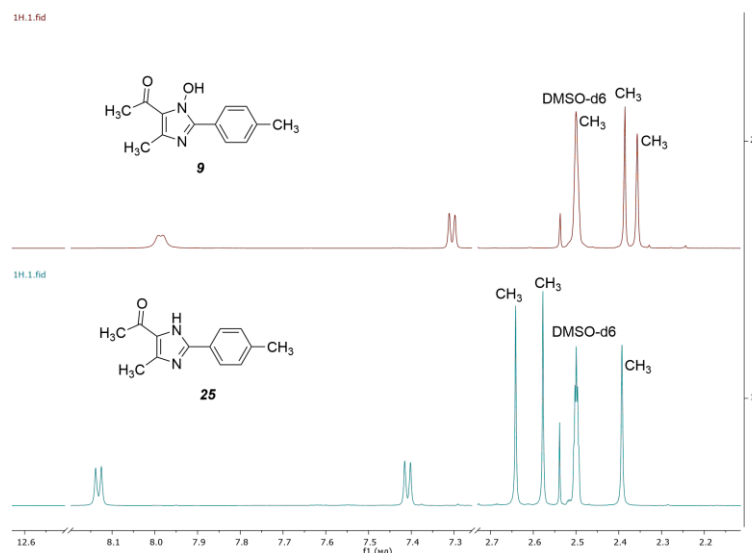


Рисунок 1. Сравнение расположения сигналов протонов в соединениях 9 и 25 в DMSO-d6 в области 2.0–12.6 м.д.

Таблица 1. Сравнение противовирусной активности соединений против вируса осповакцины (штамм Копенгаген) по результатам тестирования на культуре клеток Vero.

N-OH №	R	TC ₅₀ мкг/мл	IC ₅₀ мкг/мл	SI (TC ₅₀ /IC ₅₀)	N-H №	TC ₅₀ мкг/мл	IC ₅₀ мкг/мл	SI (TC ₅₀ /IC ₅₀)
1	-CH ₃	29.5	0.89	33	17	>100	0.97	>102
2	-NO ₂	42.9	0.04	1072	18	32.9	0.02	1571
6	-CN	49.2	0.14	351	22	>300	0.26	>1123
3	-Br	9.9	<0.16	62	23	365.4	0.17	2112

Примечание: TC₅₀ - 50 %-я цитотоксическая концентрация препаратов, при которой разрушаются 50 % клеток в неинфицированном монослое; IC₅₀ - 50 %-я вирус ингибирующая концентрация препаратов, при которой сохраняется 50 % клеток в инфицированном монослое; SI - индекс селективности препаратов (TC₅₀/IC₅₀).

Ингибирующую и цитотоксическую концентрацию производных 5-ацетил-1-гидроксиимидазола 9, 10, 13, 14 сравнивали с соответствующими 5-ацетилимидазолами 25, 26, 29 и 30. Для всех восстановленных продуктов снизилась цитотоксичность (таблица 2). Таким образом, при TC₅₀=33.9 мкг/мл для 1-гидроксиимидазола 9 у восстановленного имидазола 25 цитотоксическая концентрация изменилась незначительно и составила 52.1 мкг/мл. Нитропроизводное 1-гидроксиимидазола 10 с TC₅₀=7.4 мкг/мл при восстановлении N-гидроксигруппы становится нетоксичным 26 с TC₅₀=100 мкг/мл. Аналогичные изменения наблюдаются и при восстановлении цианопроизводного 14 с TC₅₀=20.4 мкг/мл до 30 TC₅₀=100 мкг/мл. Восстановление же 1-гидроксиимидазола 13 с пара-фторфенильным заместителем в положении 2 гетероцикла

практически не влияет на изменение цитотоксичности (13, TC₅₀=51.3 мкг/мл и 29, TC₅₀=53.2 мкг/мл). Однако, улучшение цитотоксической концентрации в ряду 5-ацетилимидазолов сопровождается изменением ингибирования. Восстановление 1-гидроксиимидазола 9 с IC₅₀=0.83 мкг/мл привело к отсутствию активности у имидазола 25. Также как исходный 1-гидроксиимидазол 13 неактивен и имидазол 29. Увеличилось значение вирусингибирующей концентрации для 1-гидроксиимидазола 14 с 0.27 мкг/мл до 18.29 мкг/мл соединения 30. Несмотря на увеличение вирусингибирующей концентрации для нитропроизводных с 0.17 мкг/мл (10) до 1.34 мкг/мл (26), у имидазола 26 селективность оказалась самая высокая среди 5-ацетилимидазолов (SI>74).

Таблица 2. Противовирусная активность соединений в отношении вируса осповакцины (штамм Копенгаген) по результатам тестирования на культуре клеток Vero.

N-OH №	R	TC ₅₀ мкг/мл	IC ₅₀ мкг/мл	SI (TC ₅₀ /IC ₅₀)	N-H №	TC ₅₀ мкг/мл	IC ₅₀ мкг/мл	SI (TC ₅₀ /IC ₅₀)
9	-CH ₃	33.9	0.83	40.6	25	52.12	N.A.	-
10	-NO ₂	7.4	0.17	43.53	26	>100	1.34	>74
13	-F	51.3	N.A.	-	29	53.20	N.A.	-
14	-CN	20.4	0.27	75.56	30	100	18.29	<8

Примечание: TC₅₀ - 50 %-я цитотоксическая концентрация препаратов, при которой разрушаются 50 % клеток в неинфицированном монослое; IC₅₀ - 50 %-я вирус ингибирующая концентрация препаратов, при которой сохраняется 50 % клеток в инфицированном монослое; SI - индекс селективности препаратов (TC₅₀/IC₅₀). N.A. - нет активности.

Для наиболее перспективных соединений был проведен расширенный скрининг на вирусах оспы коров (CPXV) и экстремелии (ECTV) в культуре клеток *Vero*, результаты представлены в таблице 3. Эффективнее всего производные имидазола ингибируют вирус осповакцины ($IC_{50} = 0.02-1.34$ мкг/мл). Лучший показатель вирусингибирующей концентрации в отношении вируса осповакцины составил 0.02 мкг/мл для соединения **18**, содержащего

в *para*-положении фенильного кольца нитро-группу. А в отношении вирусов оспы коров и экстремелии ингибирующая концентрация увеличилась $IC_{50}=0.31$ мкг/мл и $IC_{50}= 0.22$ мкг/мл. Производное **23** с $IC_{50}=0.17$ мкг/мл и $TC_{50}=36$ мкг/мл имеет самый высокий индекс селективности в отношении вируса осповакцины, который составляет $SI=2112$, при этом значения SI для вирусов оспы коров и экстремелии не превышают 180.

Таблица 3. Противовирусная активность соединений в отношении вирусов оспы коров (CPXV) и экстремелии (ECTV) по результатам тестирования на культуре клеток *Vero*.

№	R	TC_{50} мкг/мл	IC_{50} мкг/мл CPXV ($SI= TC_{50}/IC_{50}$)	IC_{50} мкг/мл ECTV ($SI= TC_{50}/IC_{50}$)
26	-NO ₂	>100	16.84 (<8)	6.53 (15)
17	-CH ₃	>100	4.91 (20)	12.17 (8)
18	-NO ₂	32.9	0.31 (104)	0.22 (144)
22	-CN	>300	2.08 (144)	7.17 (42)
23	-Br	365	2.18 (167)	2.02 (180)

Примечание: TC_{50} - 50 %-я цитотоксическая концентрация препаратов, при которой разрушаются 50 % клеток в неинфицированном монослое; IC_{50} - 50 %-я вирус ингибирующая концентрация препаратов, при которой сохраняется 50 % клеток в инфицированном монослое; SI - индекс селективности препаратов (TC_{50}/IC_{50}).

Заключение

Были получены потенциально активные производные имидазола **17-32** с целью снижения цитотоксичности исходных 1-гидроксиимидазолов и увеличения SI . Согласно полученным результатам, отсутствие N-гидроксигруппы в имидазолах приводит к увеличению TC_{50} при уменьшении или сохранении IC_{50} . Наиболее перспективным в отношении вируса осповакцины оказалось соединение **23** с $SI=2112$, имеющее в *para*-положении атом брома. При восстановлении также улучшилась IC_{50} производного **18** с нитро-группой в *para*-положении фенильного кольца (с 0.04 мкг/мл для **2** до 0.02 мкг/мл для **18**) и $SI=1570$. Для перспективных соединений был проведен расширенный скрининг в отношении вирусов оспы коров и экстремелии, в результате чего все производные имидазола (**26**, **17-18**, **22** и **23**) наиболее эффективны в отношении вируса осповакцины и имеют высокие значения SI (от 74 до 2112). Таким образом, в ходе работы для соединений лидеров были улучшены SI относительно SI производных 1-гидроксиимидазола.

Вирусологические исследования проведены при финансовой поддержке Государственного задания ФБУН ГНЦ вирусологии и биотехнологии «Вектор» Роспотребнадзора.

Список литературы

- Karagoz A., Tombuloglu H., Alsaeed M., Tombuloglu G., AlRubaish A. A., Mahmoud A., Smajlović S., Čordić S., Rabaan A. A., Alsuhaime E.. Monkeypox

(mpox) virus: Classification, origin, transmission, genome organization, antiviral drugs, and molecular diagnosis // Journal of Infection and Public Health. 2023. 16. 4. p. 531-541.

- Роспотребнадзор [Электронный ресурс]: URL: https://www.rosпотребнадзор.ru/about/info/news/news_details.php?ELEMENT_ID=21605 (Дата обращения 20.05.24)
- Hochachka P.W., Somero G.N. Biochemical adaptation: mechanism and process in physiological evolution. // Oxford university press. - 2002.
- Галлямова О.В. Действующие вещества пестицидов [Электронный ресурс] // Интернет-справочник: <https://www.pesticide.ru> М., 2008. URL: https://www.pesticide.ru/active_substance/imazalil (Дата обращения: 20.05.24)
- Сергеев Ю.В. Фармакотерапия микозов. // Медицина для всех. - 2003. - с. 200.
- Vanden B.H. Antifungal drug resistance in pathogenic fungi // J. Med. Mycol. 1998. 36. 1. p. 119–28.
- Небиеридзе Д. В., Камышова Т. В. Агонисты имидазолиновых рецепторов: все ли мы знаем об их возможностях? // Рациональная фармакотерапия в кардиологии. 2012. Т. 8. №. 2. с. 233–236.
- Nikitina P.A., Bormotov N.I., Shishkina L.N., Tikhonov A.Y., Perevalov V.P. Synthesis and antiviral activity of 1-hydroxy-2-(2-hydroxyphenyl) imidazoles against vaccinia virus // Russ. Chem. Bull. - 2019. - Vol. 68. - № 3. - P. 634-637.

9. Basanova E. I., Kulikova E., Bormotov N. I., Serova O. A., Shishkina L. N., Ovchinnikova A. A., Odnoshevskiy D., Pyankov O., Agafonov A. P., Mozhaitev E. S., Yarovaya O. I., Kolybalov D., Arkhipov S. G., Bogdanov N., Pavlova M. A., Salakhutdinov N. F., Perevalov V. P., Nikitina P. A. 2-Aryl-1-Hydroxyimidazoles Possessing Antiviral Activity Against Wide Range of Orthopoxviruses Including Variola Virus // SSRN Electronic Journal. 2023. P. 100-108.
10. Midrier C., Montel S., Brown R., Haaf K., Willms L., Van der Lee A., Volle J.N., Pirat J.L., Virieux D., Fosmidomycin analogues with N-hydroxyimidazole and N-hydroxyimidazolone as a chelating unit // RSC Adv. 2014. V. 4. № 45. p. 23770.
11. Hirschheydt T.; Voss E. US Patent 20050085473
12. Samsonov V.A. Synthesis of 1,5,6,7-tetrahydro-4H-benzimidazole-4-one. Derivatives from 2,6-bis(hydroxyimino)cyclohexan-1-one // Russian Journal of Organic Chemistry. 2017. 53. 1. p. 66-73.
13. Wolff L. Diazoanhydride. // Justus Liebigs Ann. Chem. 1902. 325. 2. p. 129-195.
14. П.А. Никитина. Синтез, особенности строения и некоторые свойства 5- карбонилзамещённых 1-гидроксиимидазолов: дис. канд.хим.наук: 02.00.03. – Москва, 2015. – 188 С.
15. Nikitina P. A., Tkach I. I., Knyazhanskaya E. S., Gottikh M. B., Perevalov V. P., Synthesis of and HIV-1 in-tegrase inhibition by 2-[7-(fluorobenzyloxy)-4-oxo-4H-chromen-3-yl]-1-hydroxyimidazoles // Pharm. Chem. J. - 2016. - 50. - 8. – p. 513-518.
16. Nikitina, P.A., Kuz'mina, L.G., Perevalov, V.P., and Tkach, I.I. Synthesis and study of prototropic tautomerism of 2-(3-chromenyl)-1-hydroxyimidazoles // Tetrahedron. - 2013. – 69. - p. 3249.
17. Nikitina, G.V. and Pevzner, M.S. Imidazole and benzimidazole N-oxides // Chem. Heterocycl. Compd. – 1993. – 29. - p. 127.

УДК 547.455.6

Алемасова О.С., Варламова Е.В., Староверов Д.В.

Сравнительное исследование методик гликозидирования спиртов по Фишеру

Алемасова Ольга Сергеевна – студент бакалавриата группы П-42 кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза; newq2518@gmail.com

Варламова Елена Владиславовна – ведущий инженер кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза; varlamova.e.v@muctr.ru;

Староверов Дмитрий Вячеславович – к.х.н., доцент кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза; staroverov.d.v@muctr.ru;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, 9

В работе представлены особенности реакции гликозидирования n-бутилового спирта глюкозой по Фишеру в присутствии ионной жидкости имидазольного класса. Показано, реакция успешно протекает в традиционном для данного метода диапазоне температур. Был подобран элюент и условия анализа реакционной смеси методом эффективной жидкостной хроматографии.

Ключевые слова: гликозидирование, бутанол, бутилгликозид, ионная жидкость, ВЭЖХ.

Сравнительное исследование методик гликозидирования спиртов по Фишеру

Alemasova O.S., Varlamova E.V., Staroverov D.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The work presents the features of the Fischer glycosidation of n-butyl alcohol with glucose in the presence of an ionic liquid of the imidazolium class. It was shown that the reaction proceeds successfully in traditional for this method the temperature range. The eluent and conditions for the reaction mixture analyzing by effective liquid chromatography were selected.

Key words: glycosidation, butanol, butyl glycoside, ionic liquid, HPLC.

Введение

В последнее время алкилгликозидам уделяется все большее внимание благодаря их превосходным солюбилизирующим, эмульгирующим, растворяющим и, в целом, моющим свойствам. Одним из основных отличий, а вместе с этим и преимуществом, данного класса веществ от других неионогенных ПАВ является использование возобновляемого и биоразлагаемого углеводного и жирового сырья [1, 2].

Наиболее известным и широко используемым способом синтеза алкилгликозидов является прямое гликозидирование по Фишеру. Схема реакции показана на рисунке 1.

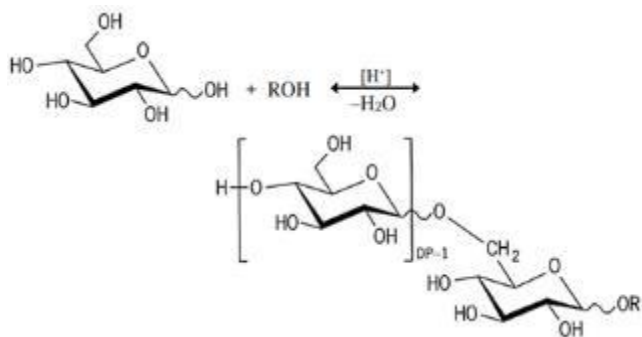


Рис. 1. Реакция процесса гликозидирования по Фишеру глюкозы спиртами.

В последние годы сформировался значительный интерес к использованию глубокоэвтектических

смесей и ионных жидкостей в качестве "зеленых" растворителей и/или катализаторов различных химических реакций, включая гликозидирование спиртов по Фишеру [3, 4]. Интерес к ионным жидкостям обусловлен их свойствами: невоспламеняемостью, нелетучестью, способностью растворять широкий спектр органических и неорганических соединений, а также возможностью специфического контроля их свойств в зависимости от состава (изменение катиона или аниона) [5].

Экспериментальная часть

В качестве модельных были выбраны реагенты: глюкоза, бутанол-1; кислотный гомогенный катализатор *пара*-толуолсульфоновая кислота (п-ТСК) и ионная жидкость – 1-бутил-3-метилимидазолий метансульфонат. Ионную жидкость рассматривали прежде всего как эффективный растворитель/диспергатор глюкозы в условиях реакции.

Синтезы проводили в круглодонной 4-хгорлой колбе, снабженной насадкой Дина-Старка с обратным холодильником, термометром и турбинной механической мешалкой. До начала синтеза в реактор загружали глюкозу. При использовании ионной жидкости смесь перемешивали при нагревании до полного растворения глюкозы. Затем добавляли спирт и катализатор, нагревали до заданной температуры, принимая этот момент за начало реакции. Синтез проводили 2–4 часа. Условия экспериментов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Условия экспериментов

№№	Температура, °С	Время, час	Глюкоза : спирт, моль/моль	ИЖ
1	110-115	2	1:16	—
2	90	4	1:30	1-бутил-3-метилимидозолий метансульфонат
3	75	4	1:30	1-бутил-3-метилимидозолий метансульфонат
4	110-115	4	1:16	1-бутил-3-метилимидозолий метансульфонат

На данном этапе работы была разработана методика ВЭЖХ реакционной массы для качественного определения глюкозы, спирта, бутилгликозида и ионной жидкости. Анализ осуществляли на хроматографе UltiMate 3000 Thermo с рефрактометрическим детектированием и использованием колонки Reprosil ODS-A (C18) 300x4,6 (5 мкм) при температуре 20 °С и скорости потока 1 мл/мин.

Элюент подбирали, изменяя объемные соотношения метанола, воды и ацетонитрила. Типичные хроматограммы реакционной массы гликозидирования бутанола по Фишеру при катализе *n*-ТСК без использования ионной жидкости представлены на рисунках 2–4 и в таблице 1 (синтез №1).

Было установлено (рис. 2, 3), что увеличение содержания ацетонитрила в элюенте приводит к снижению времени удерживания глюкозы (G) и бутилгликозида (BG) и полному подавлению детектирования бутанола (B). Увеличение доли воды в элюенте способствует детектированию бутанола, но приводит к наложению сигналов глюкозы и бутилгликозида.

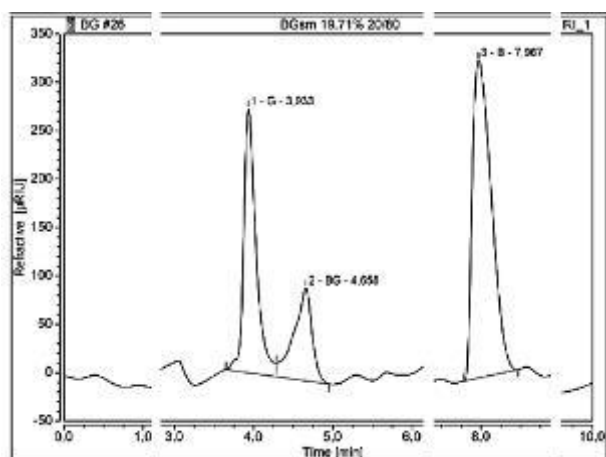


Рис.2. Хроматограмма синтеза №1, вода/ацетонитрил 80/20.

1 - G – глюкоза, 2 - BG – бутилгликозид, 3 - B – бутанол.

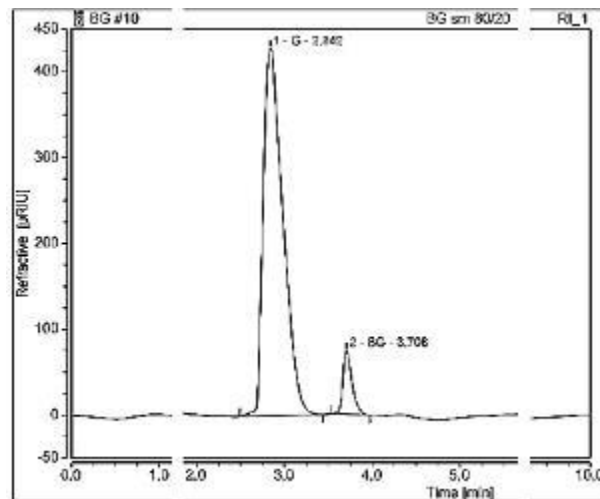


Рис.3. Хроматограмма синтеза №1, вода/ацетонитрил 20/80.

1 - G – глюкоза, 2 - BG – бутилгликозид.

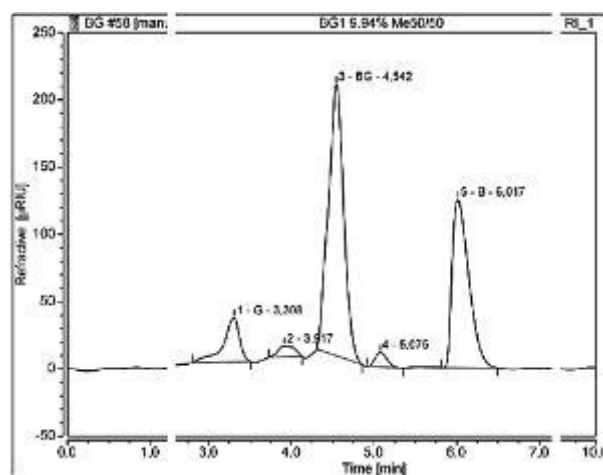


Рис.4. Хроматограмма синтеза №1, вода/метанол 50/50.

1 - G – глюкоза, 2, 4 – гомологи глюкозы и бутилгликозида, 3 - BG – бутилгликозид, 5 - B – бутанол.

Лучшее детектирование обеспечивает элюент метанол/вода 50/50 (рис. 4) – сигналы компонентов видны четко, без наложения. Более того на хроматограмме отчетливо проявляются дополнительные сигналы, которые относятся к димерным гомологам глюкозы и бутилгликозида. Этот вариант методики ВЭЖХ был использован для качественного сравнения результатов синтезов бутилгликозида в присутствии ионной жидкости.

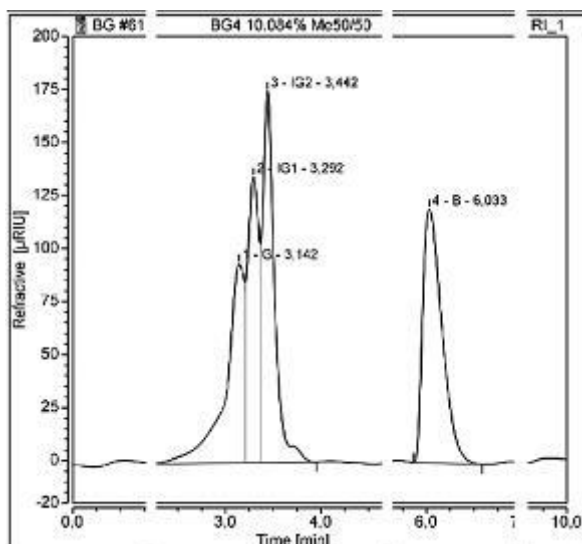


Рис.5. Хроматограмма синтеза №2, вода/метанол 50/50. 1 - G – глюкоза, 2, 3 – IG1, IG2 – ионная жидкость, 4 - B – бутанол.

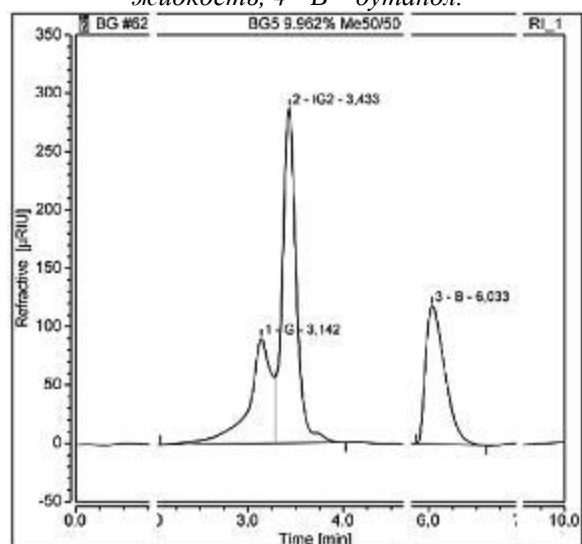


Рис.6. Хроматограмма синтеза №3, вода/метанол 50/50. 1 - G – глюкоза, 2 – IG2 – ионная жидкость, 3 - B – бутанол.

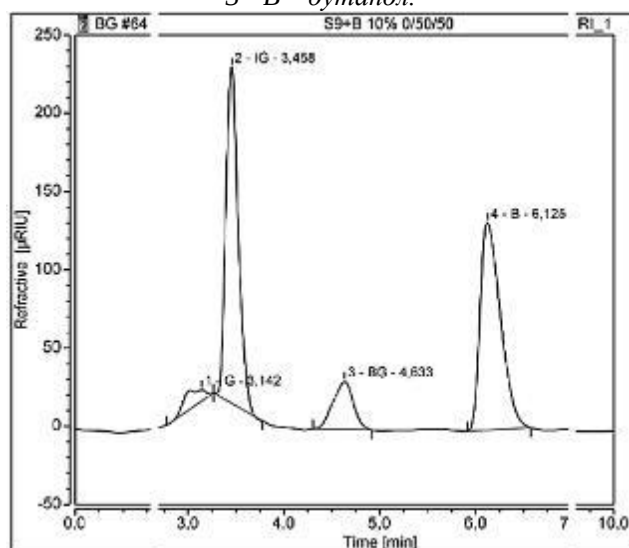


Рис.7. Хроматограмма синтеза №4, вода/метанол 50/50. 1 - G – глюкоза, 2 – IG2 – ионная жидкость, 3 - B – бутанол.

Результаты анализа для синтезов №2–4 представлены на рисунках 5–7. Установлено, что в присутствии ионной жидкости имидазольного класса при температуре ниже 110 °С бутилгликозид не образуется. Сигналы глюкозы (G) и ионной жидкости (IG) выходят с наложением. Причем сигнал ионной жидкости может выходить «двойным» пиком (рис. 5).

Заключение

Таким образом, в результате проведенных была разработана ВЭЖХ методика качественного анализа реакционной массы синтеза бутилгликозида по Фишеру в присутствии ионных жидкостей, открывающая перспективы для разработки методики количественного анализа.

В работе показано, что в присутствии ионной жидкости в реакционной массе синтез бутилгликозида возможен при традиционных температурах. При этом легко избежать образования осадка "карамели" – смеси непревращенной глюкозы и олигомерных полиглюкозидов.

В то же время присутствие ионной жидкости в реакционной массе не дает возможности смягчить температуру синтеза и отказаться от кислотного катализатора.

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева "Приоритет-2030".

Список литературы

1. von Rybinski W., Hill K. Alkyl Polyglycosides - Properties and Applications of a new Class of Surfactants // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 1998. — № 37. — P. 1328-1345.
2. Hill K, von Rybinski W., Stoll G. Alkyl Polyglycosides. Technology, Properties and Applications. Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1996.
3. Miranda-Molina A. et al. Deep Eutectic Solvents as New Reaction Media to Produce Alkyl-Glycosides Using Alpha-Amylase from *Thermotoga maritima* // *International Journal of Molecular Sciences.* — 2019. — V. 20. — Iss. 21. — Paper 5439. <https://doi.org/10.3390/ijms20215439>.
4. Ignatyev Igor A. et al. Cellulose conversion into alkylglycosides in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride // *Green Chemistry.* — 2010. — V. 12. — P. 1790–1795. DOI: 10.1039/c0gc00192a
5. Wasserscheid P., Welton T. Ionic Liquids in Synthesis. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002 — 355 с.

УДК 547.235

Коробова П.А., Карева Е.Е., Староверов Д.В.

Синтез амидоаминов на основе метиловых эфиров жирных кислот в присутствии ионной жидкости

Коробова Полина Алексеевна – студент бакалавриата группы П-42 кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза; korobovapelagea57@gmail.com

Карева Елизавета Евгеньевна – студент магистратуры группы МП-12 кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза; lizochka.kareva@gmail.com

Староверов Дмитрий Вячеславович – к.х.н., доцент кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза, staroverov.d.v@muctr.ru;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, 9

В работе представлены особенности протекания амидирования метиловых эфиров жирных кислот диметиламинопропиламино. Рассмотрено совместное влияние хлорида тетраэтиламмоний как модельной ионной жидкости и основного катализатора на глубину амидирования.

Ключевые слова: амидирование, метиловые эфиры жирных кислот, диметиламинопропиламин, ионные жидкости

Synthesis of amidoamines on base of fatty acid methyl esters in the presence of an ionic liquid

Korobova P.A., Kareva E.E., Staroverov D.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The work presents the features of the amidation of fatty acid methyl esters with dimethylaminopropylamine. The combined influence of tetraethylammonium chloride as a model ionic liquid and the main catalyst on the depth of amidation is considered.

Key words: amidation, fatty acid methyl esters, dimethylaminopropylamine, ionic liquids

Введение

Амидоамины жирных кислот, особенно диметиламинопропиламиниды жирных кислот (ДМАПАЖК), являются перспективными исходными соединениями для производства поверхностно-активных веществ, особенно косметико-гигиенического назначения, фунгицидов, ингибиторов коррозии, гидрофобизирующих пропиток для различных материалов и антиблокирующих добавок, применяемых при изготовлении и использовании полимерных пленочных материалов [1, 2].

Традиционно ДМАПАЖК получают реакцией диметиламинопропиламина (ДМАПА) с жирными кислотами (рис. 1) или натуральными жирами (рис. 2)

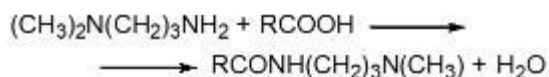


Рис. 1. Реакция ДМАПА с жирными кислотами.

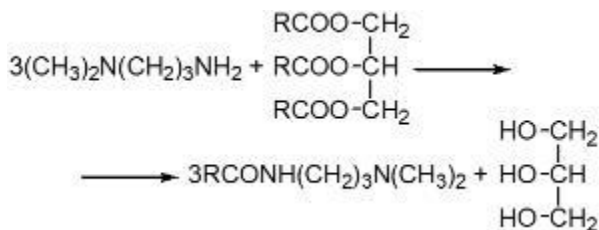


Рис. 2. Реакция ДМАПА с триглицеридами.

в температурном диапазоне 120–150°C [1, 3]. В качестве катализатора амидирования обычно используют гидроксиды, алкоголяты или соли

щелочных металлов. В свете "зеленой" повестки в последнее время большой интерес вызывает поиск новых методов интенсификации подобных реакций [4]. Переход к метиловым эфирам жирных кислот (МЭЖК) (рис. 3) рассматривается как возможность смягчения условий и повышения выхода продукта за счет отгонки легколетучего метанола [5]:

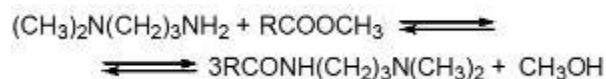


Рис. 3. Реакция ДМАПА с метиловыми эфирами жирных кислот.

Альтернативным вариантом смещения равновесия может выступать экстракция метанола жидкой фазой, дополнительно введенной в реакционную зону. Например, в последние годы объектом повышенного внимания стали ионные жидкости, которые рассматриваются как замена летучих органических растворителей, а также в качестве катализаторов [6]. Ионные жидкости – это плавкие соли, состоящие из органического катиона и органического или неорганического аниона, обладающие широким диапазоном жидкого агрегатного состояния с высокой полярностью. Из-за крайне низкой нелетучести ионных жидкостей их пары практически не представляют токсической и взрывопожарной опасности для персонала, а также не оказывают вредного воздействия на атмосферу [7].

В качестве модельной системы для изучения влияния ионной жидкости на амидирование МЭЖК была выбрана система, включающая метилолеат,

ДМАПА, тетраэтиламмоний хлорид (ТЭАХ) в качестве ионной жидкости (температура плавления около 40 °С) и метилат калия как основной катализатор.

Экспериментальная часть

В реактор с рубашкой загружали расплавленный ТЭАХ и МЭЖК в массовом отношении ~1:1 и нагревали циркулирующим через рубашку водным теплоносителем. По достижении заданной температуры в реакционную зону вводили ДМАПА в мольном отношении к МЭЖК 1,5:1 и, при необходимости, заданное количество катализатора в виде раствора КОН в метаноле концентрацией 1,12 моль/кг. По завершении реакции верхний слой реакционной массы декантировали и вакуумировали на ротационном испарителе при 95 °С до постоянной массы, после чего определяли содержание ДМАПАЖК. Для количественного анализа реакционной массы остаточного ДМАПА и ДМАПАЖК разработали методику, основанную на сочетании титрования с обработкой пробы ацетилацетоном [8]. Поскольку ацетилацетон в енольной форме реагирует с первичными аминами, образуя основания Шиффа (рис. 4), то разность между результатами титрования двух параллельных проб, одна из которых обработана ацетилацетоном, соответствует содержанию свободного ДМАПА.

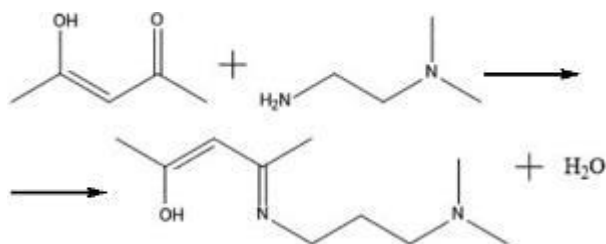


Рис. 4. Реакция ДМАПА с ацетилацетоном.

Пробы растворяли в изопропанолу и титровали потенциометрически стандартным водным раствором соляной кислоты с использованием автитратора АТП-02. Типичная кривая титрования пробы после обработки ацетилацетоном представлены на рис. 5.

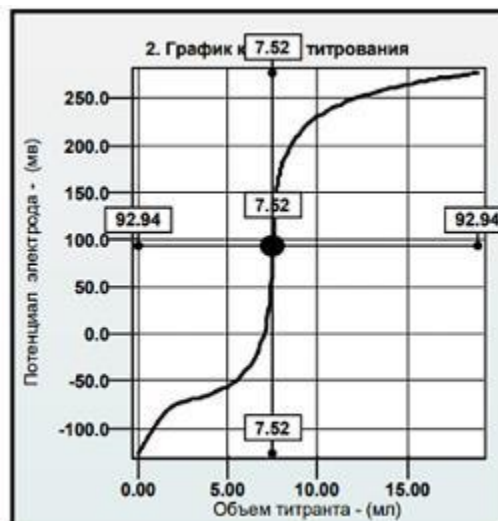


Рис. 5. Кривая титрования пробы реакционной массы, обработанной ацетилацетоном.

Прямым титрованием стандартным раствором соляной кислоты определяли общую концентрацию аминогрупп в пробе по формуле (4), а титрованием пробы, обработанной ацетилацетоном, – концентрацию третичных аминогрупп по формуле (5):

$$C_{N_{\text{общ}}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}}}{m_{\text{пр}}} \quad (4)$$

$$C_{N_{\text{трет}}} = \frac{V_{\text{HCl}}^{\text{AA}} \cdot C_{\text{HCl}}}{m_{\text{пр}}} \quad (5)$$

По формулам (6) и (7) определяли концентрацию ДМАПА и ДМАПАЖК:

$$C_{\text{ДМАПА}} = C_{N_{\text{общ}}} - C_{N_{\text{трет}}} \quad (6)$$

$$C_{\text{ДМАПАЖК}} = C_{N_{\text{трет}}} - C_{\text{ДМАПА}} \quad (7)$$

Условия опытов и результаты анализа продуктовой массы в таблице 1.

Глубина основно-каталитического амидирования в присутствии ионной жидкости проявляет выраженный экстремальный характер с минимумом в области 60 °С. С ростом температуры вплоть до 95 °С глубина амидирования монотонно растет. При этом значения этого показателя мало отличаются от показателя некаталитической реакции.

Существенным является факт отсутствия метанольного дистиллята вплоть до температуры 80–90 °С. В то же время дистиллят, образующийся при постреакционном вакуумировании слоя ионной жидкости, содержит метанол.

Таблица 1. Экспериментальные данные.

Температура реакции, °С	Время синтеза, час	Исходное содержание катализатора, моль/кг	Содержание ДМАПАЖК в продуктовой массе, %
50	5	0,3	53,0
60	5	0,3	21,1
70	5	0,3	28,7
80	5	0,3	28,6
90	5	0,3	38,2
95	5	0,3	46,2
95	7	—	47,7

Заключение

Ионная жидкость является достаточно эффективным экстрагентом метанола для смещения равновесия амидирования МЭЖК.

Основной катализ в данной системе эффективен при температурах ниже 60 °С, что характерно для реакций с участием МЭЖК. При температурах выше 50 °С сильные основания быстро дезактивируются вследствие реакции омыления эфира.

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева "Приоритет-2030".

Список литературы

1. Burnett, C.; Heldreth, B. Fatty Acid Amidopropyl Dimethylamines as Used in Cosmetics. Scientific Literature Review // Cosmetic Ingredient Review. – February 13, 2012.
2. Ширшин К.К. Синтез и свойства алифатических полифункциональных аминов и бетаинов. Дис. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород: НГТУ им. Р.Е. Алексеева, 2019. – 137 с.
3. Belousov A.S. et al. Recent advances in sustainable production and catalytic transformations of fatty acid methyl esters // Sustainable Energy & Fuels. – 2021. – V. 5. – Iss. 18. – P. 4512-4545.
4. Коротаев М.С. и др. Специфический хелато-подобный катализ реакции амидирования метиловых эфиров жирных кислот // Физика. Технологии. Инновации. Тезисы докладов (ФТИ-2020). – Екатеринбург: УрФУ, 2020. – С. 554-555.
5. Shirshin K. K. et al. Amidation of fatty acid methyl ester using metal oxides and hydroxides as catalysts // Chemical Papers. – 2019. – V. 73. – P. 1571-1574.
6. Das R. N., Roy K. Development of classification and regression models for *Vibrio fischeri* toxicity of ionic liquids: green solvents for the future // Toxicology Research. – 2012. – T. 1. – №. 3. – С. 186-195.
7. de Jesus S. S., Maciel Filho R. Are ionic liquids eco-friendly? // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2022. – T. 157. – С. 112039.
8. Сиггиа С., Ханна Дж.Г. Количественный органический анализ по функциональным группам: Пер. с англ. – М.: Химия, 1983. – 672 с., ил.

Технология химико-фармацевтических средств

УДК 54.057

Казакова Е.С., Бейгуленко Д.В., Беляева А.Ю., Ковшова Т.С., Ермоленко Ю.В.

Разработка нового подхода к конъюгации куркумина с низкомолекулярной гиалуроновой кислотой

Казакова Екатерина Сергеевна – бакалавр 4-го года обучения кафедры биоматериалов;

kazakova.ekaterina1910@mail.ru;

Бейгуленко Дмитрий Владимирович – ассистент кафедры аналитической химии;

Беляева Анна Юрьевна – магистр 2-го года обучения кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов;

Ковшова Татьяна Сергеевна – к.фарм.н, заведующая научно-образовательной лабораторией нанофармацевтики;

Ермоленко Юлия Валерьевна – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Описан способ модификации низкомолекулярной гиалуроновой кислоты куркумином. В основе конъюгата использован борноэфирный линкер, обладающий способностью разрушаться в слабокислой среде межклеточного пространства опухоли. Конъюгация с гиалуроновой кислотой позволила повысить растворимость куркумина в водных средах, а также, как предполагается, сможет улучшить его доставку в опухолевые клетки.

Ключевые слова: куркумин, гиалуроновая кислота, конъюгат, системы доставки лекарственных веществ, солюбилизация, производные фенилбороновой кислоты

The development of a new approach to the conjugation of curcumin with low molecular weight hyaluronic acid

Kazakova E.S., Beigulenko D.V., Belyaeva A. Yu., Kovshova T.S., Ermolenko Yu.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

A method for modifying low molecular weight hyaluronic acid with curcumin is described. The conjugate is based on a boronate ester linker, which has the ability to degrade in slightly acidic environments of malignant neoplasms. Conjugation with hyaluronic acid has increased the solubility of curcumin in aqueous media and is also expected to improve its uptake into tumor cells.

Key words: curcumin, hyaluronic acid, conjugate, drug delivery systems, solubilization, phenylboronic acid derivatives

Введение

Несмотря на современные достижения в области диагностики и терапии злокачественных новообразований, заболеваемость во всем мире продолжает неуклонно расти. В связи с этим развитие новых и совершенствование уже известных подходов к терапии, в частности, химиотерапии, остается актуальной задачей. Химиотерапия с применением малых молекул (алкилирующие агенты, антиметаболиты, ингибиторы топоизомеразы, ингибиторы митоза и др.) основана на использовании веществ, вызывающих гибель опухолевых клеток. Токсическое воздействие химиопрепаратов на здоровые клетки организма, возникающее вследствие недостаточной селективности, существенно ограничивает эффективность лечения.

Поэтому в настоящее время активно проводится поиск и разработка новых химиотерапевтических агентов, которые могут избирательно поражать опухолевые клетки, не затрагивая здоровые. Особый интерес представляют соединения, получаемые из природного сырья и издавна используемые человечеством в качестве добавок в продуктах питания. Одним из таких веществ является куркумин, взгляд на применение которого в клинической практике был переосмыслен в последние годы.

Куркумин представляет собой органическое соединение, относящееся к ненасыщенным

производным 1,3-дикетонов. Основным источником куркумина является растение Куркума длинная (лат. *Curcuma longa*), произрастающее в южных регионах Азии [1]. Долгое время куркумин использовался лишь в качестве приправы и красителя. Однако в последние годы фармакологические свойства куркумина привлекают особое внимание исследователей. Так, было установлено, что куркумин является сильным антиоксидантом [2], а также обладает противовоспалительной и антипролиферативной активностью [3]. Данное вещество способно подавлять рост опухолевых клеток разных типов, что было продемонстрировано, например, на линиях клеток LNCaP (рак предстательной железы), ASPC-1 (карцинома поджелудочной железы), АН-130 (рак печени), и поэтому может рассматриваться как перспективный химиотерапевтический агент [4-7]. Тем не менее, куркумин как потенциальное лекарственное вещество не лишён недостатков, таких как малая растворимость в водных средах и низкая биодоступность [8, 9]. Решить данные проблемы можно посредством модификации куркумином гидрофильной молекулы, которая задействована в протекании метаболических процессов и, как следствие, активно потребляется быстро пролиферирующими клетками, такими как клетки злокачественных новообразований. В качестве такого

вектора перспективным является применение гиалуроновой кислоты.

Гиалуроновая кислота представляет собой линейный полисахарид, содержащий в качестве мономера соединённые гликозидными связями D-глюкуроновую кислоту и N-ацетил-D-глюкозамин. Данный полимер является неотъемлемым компонентом многих структур на основе соединительных тканей и способен продуцироваться некоторыми типами клеток, например, синовиоцитами в коленных суставах [10]. Установлено, что гиалуроновая кислота участвует в процессах заживления ран, передачи сигналов между клетками и накоплении воды в тканях [11]. За последние годы была выявлена особая роль данного полисахарида в пролиферации, инвазии, апоптозе и состоянии покоя опухолевых клеток [12]. Многие из них способны гиперэкспрессировать на своей поверхности одноцепочечный трансмембранный гликопротеин CD44, являющийся основным рецептором к гиалуроновой кислоте [13]. Особенно примечательным выглядит взаимодействие с представленным белком её коротких звеньев, так как именно низкомолекулярная гиалуроновая кислота в первую очередь способна влиять на активность опухолевых клеток, развитие опухоли и её метастазирование [14]. Принимая во внимание высокую растворимость данного полимера в водных средах, можно утверждать, что гиалуроновая кислота является многообещающим вектором при разработке систем адресной доставки лекарственных веществ в клетки злокачественных новообразований, что было продемонстрировано многими исследованиями [15, 16]. Таким образом, настоящая работа направлена на разработку способа конъюгации куркумина с низкомолекулярной гиалуроновой кислотой как с одним из наиболее перспективных векторов.

Экспериментальная часть

Материалы и методы

Гиалуроновая кислота (ГК) (18,5 кДа) была приобретена у компании Shandong AWA Biopharmco (Китай). Куркумин, N-гидроксисукцинимид (HOSu), ди-*трет*-бутилдикарбонат были приобретены у Sigma-Aldrich (США). N-Этил-N'-(3-диметиламинопропил)карбодимид гидрохлорид (ЭДК) был приобретен у компании Sisco Research Laboratories Pvt. Ltd (Индия). 4-Карбоксифенилбороновая кислота была приобретена у компании Apollo Scientific (Великобритания). В работе использовали этилендиамин (ч), ацетон (ч), метанол (хч), диметилсульфоксид (хч), дихлорметан (ч), 4-диметиламинопиридин (ДМАП), безводный сульфат натрия (ч), хлорид натрия (хч), гидроксид натрия (чда), концентрированную соляную кислоту, а также гидрофосфат натрия (хч) компании ХИММЕД (Россия). Для проведения диализа использовали диализные мешки SnakeSkin™ (3,5 кДа) компании Thermo Fisher Scientific (США).

ИК спектры измеряли на ИК-спектрометре Nicolet iS20 (Thermo Fisher Scientific, США) в области 4000-

400 см⁻¹ для образцов в виде таблеток с KBr. Регистрацию спектров ЯМР осуществляли на приборе Bruker Avance 400 (Bruker, Германия) с использованием дейтерированного растворителя ДМСО-*d*₆ (Кемстор, Россия). Калибровку спектров ЯМР проводили по остаточным сигналам ДМСО-*d*₅ для ¹H ЯМР (2,50 м.д.) и ДМСО-*d*₆ для ¹³C ЯМР (39,52 м.д.). Центрифугирование проводили с применением центрифуги Таглер CM-12 с ротором PY-06 (TAGLER, Россия). Измерение pH осуществляли с помощью pH-метра ST-2100-E с электродом ST210 (Ohaus, США). Лиофильную сушку выполняли на приборе LAB-1F-50 (LabFreez, Китай).

Синтез N-трет-бутоксикарбонилэтилендиамина (БОК-ЭА)

К раствору 13,4 мл (200 ммоль) этилендиамина в 150 мл дихлорметана при охлаждении до 0 °С и интенсивном перемешивании медленно (на протяжении 2-3 ч) по каплям прибавляли раствор 4,37 г (20 ммоль) ди-*трет*-бутилдикарбоната в 100 мл дихлорметана. Затем реакционную массу доводили до комнатной температуры и перемешивали 16 ч, после чего промывали 350 мл насыщенного раствора NaCl (7 × 50 мл). Органическую фазу сушили над безводным Na₂SO₄ и упаривали под вакуумом. Выход N-трет-бутоксикарбонилэтилендиамина (БОК-ЭА) в виде бесцветной вязкой жидкости составлял 2,82 г (88 %).

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 6,74 (т, J = 5,7 Гц, 1H), 2,89 (кв, J = 6,3 Гц, 2H), 2,51 (т, J = 6,4 Гц, 2H), 1,75 (уш с, 1H), 1,37 (с, 9H).

¹³C ЯМР (101 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 155,7, 77,4, 43,7, 41,6, 28,3.

Синтез гидрохлорида 4-(N-(2'-аминоэтил)карбамоил)фенилбороновой кислоты (АЭКФК)

К суспензии 830 мг (5 ммоль) 4-карбоксифенилбороновой кислоты, 122 мг (1 ммоль) ДМАП и 961 мг (6 ммоль) N-трет-бутоксикарбонилэтилендиамина в смеси 40 мл дихлорметана и 836 мкл (6 ммоль) триэтиламина небольшими порциями при интенсивном перемешивании прибавляли 1150 мг (6 ммоль) ЭДК. Реакционную массу выдерживали при комнатной температуре 40 ч, что приводило к полной гомогенизации реакционной массы. Далее проводили экстракцию продукта 20 мл 1 М раствора NaOH. Водную фазу промывали 100 мл дихлорметана (5 × 20 мл), а затем при охлаждении до 5 °С осторожно подкисляли 4 М раствором HCl до pH = 3. Выпадавший осадок фильтровали, промывали 20 мл воды, после чего растворяли в смеси 15 мл ацетона и 5 мл 4 М раствора HCl, кипятили с обратным холодильником в течение 16 ч и осторожно упаривали под вакуумом. Выход гидрохлорида 4-(N-(2'-аминоэтил)карбамоил)фенилбороновой кислоты (АЭКФК) в виде белого кристаллического порошка составлял 1161 мг (95 %).

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8,84 (т, J = 5,6 Гц, 1H), 8,24 (уш т, J = 6,5 Гц, 3H), 7,89 (д, J = 8,5 Гц, 2H),

7,86 (д, $J = 8,3$ Гц, 2H), 3,54 (кв, $J = 6,1$ Гц, 2H), 2,99 (секстет, $J = 5,8$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{DMSO-}d_6$) δ 165,9, 134,3, 133,0, 127,1, 125,4, 37,6, 36,2.

ИК (KBr): $\nu_{\text{макс}}$, см^{-1} 3427 (N–H_{амид}), 3284 (O–H), 3030 (N–H_{соль амина}), 2943 (C–H), 1645 (C=O_{амид}).

Получение комплекса с куркумином (АЭКФК-КУР)

Раствор, содержащий 405 мг (1,1 ммоль) куркумина и 269 мг (1,1 ммоль) АЭКФК в 12 мл метанола, кипятили в течение часа. Затем реакционную массу доводили до комнатной температуры и упаривали под вакуумом. Остаток использовали для получения конъюгата без дальнейшей очистки. Выход комплекса куркумина с гидрохлоридом

4-(N-(2'-аминоэтил)карбамоил)фенилбороновой кислоты (АЭКФК-КУР) в виде красно-желтых кристаллов составил 639 мг (100 %)

Получение кислотной формы ГК

1 г ГК растворяли в 20 мл воды и подкисляли 4 М раствором HCl до pH = 4. Подкисленный раствор подвергали диализу против солянокислого раствора воды с pH = 3,3 в течение 2 суток, а затем против дистиллированной воды в течение 2 суток (замену среды проводили два раза в день) и лиофилизировали, что позволило получить кислотную форму ГК.

Синтез конъюгата (ГК-КФК-КУР)

379 мг (1 ммоль) кислотной формы ГК растворяли в 20 мл ДМСО (около 12 ч), затем вносили 192 мг (1 ммоль) ЭДК и 115 мг (1 ммоль) HOSu, перемешивали

реакционную массу при комнатной температуре в течение 30 мин. Далее прикапывали 139 мкл (1 ммоль) триэтиламина и раствор 578 мг (1 ммоль) комплекса куркумина в 3 мл ДМСО. Перемешивали реакционную массу при комнатной температуре в темноте в течение 24 ч, после чего подвергали диализу против ДМСО в течение 1 суток, затем против 0,1 М раствора Na_2HPO_4 при pH = 9 в течение 2 суток и далее против дистиллированной воды в течение 2 суток (замену среды проводили два раза в день). Содержимое диализного мешка центрифугировали (4500 об/мин, 25 мин) и лиофилизировали. Выход конъюгата ГК с куркумином ГК-КФК-КУР составлял 374 мг (99 %).

Результаты и обсуждение

Многообещающим подходом при разработке пролекарств является конъюгация химиотерапевтического агента с физиологически совместимым полимерным носителем через линкер, способный разрушаться при определённых условиях в опухолевых клетках [17]. В качестве такового была выбрана борноэфирная группа, так как известно, что сложные эфиры фенилбороновой кислоты и её производных с 1,2- и 1,3-диолами могут разрушаться в опухолевых тканях под воздействием повышенной кислотности среды [18, 19]. При этом также описана способность данных ароматических соединений формировать комплексы с 1,3-дикетонами [20]. Это легло в основу схемы синтеза конъюгата куркумина с производным фенилбороновой кислоты (рис. 1).

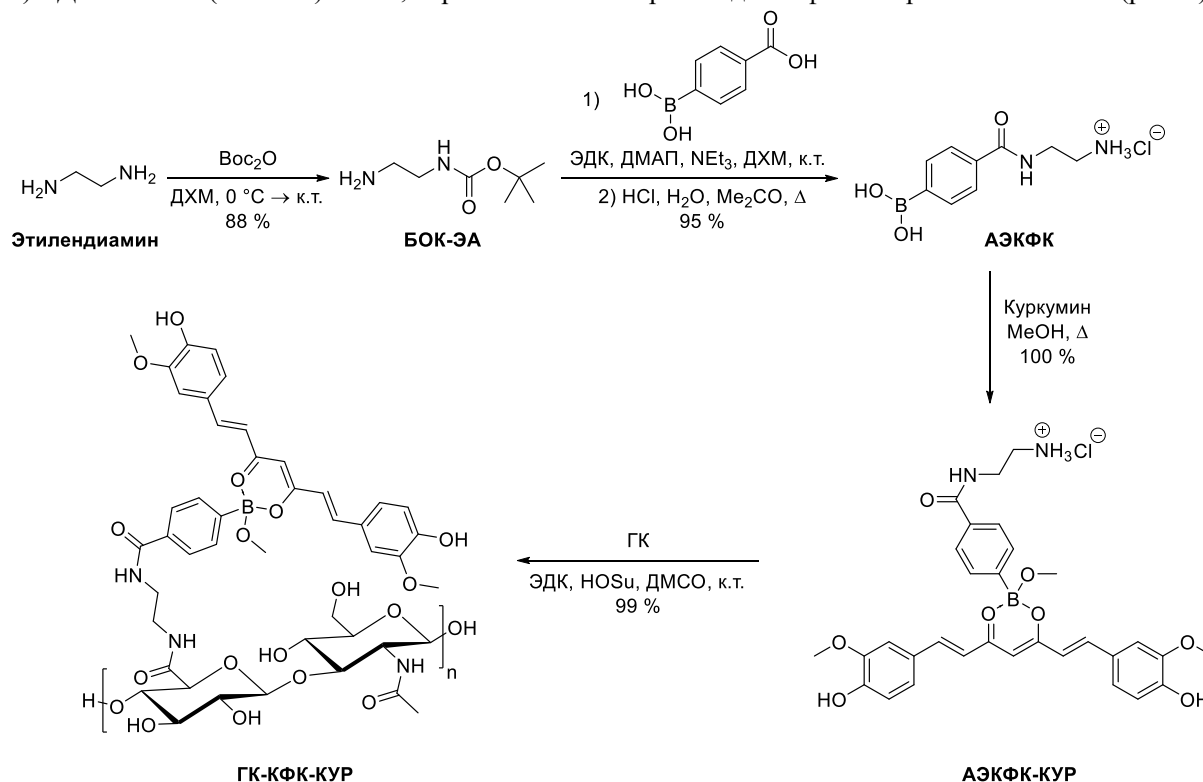


Рис. 1. Схема синтеза конъюгата гиалуроновой кислоты с куркумином

На первом этапе выполняли постановку трет-бутоксикарбонильной защиты одной из аминогрупп этилендиамина его обработкой ди-трет-бутилдикарбонатом при недостатке последнего в

реакционной массе при охлаждении. Полученное соединение БОК-ЭА далее использовали в реакции амидирования с 4-карбоксифенилбороновой кислотой карбодимидным методом в присутствии ДМАП в

качестве катализатора, после чего удаляли защитную группу в смеси соляной кислоты и ацетона при кипячении, что позволяло получать АЭКФК с высоким выходом. Затем данный интермедиат применяли для образования комплекса с куркумином АЭКФК-КУР по описанному в литературе подходу [20], который далее без предварительной очистки способом активированных эфиров присоединяли к гиалуроновой кислоте, что приводило к образованию конъюгата ГК-КФК-КУР с практически количественным выходом, структуру которого подтверждали с помощью ИК спектроскопии (рис. 2-5).

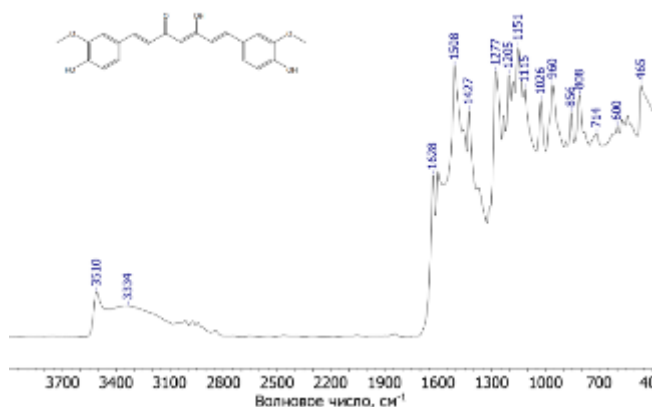


Рис.2. ИК спектр куркумина

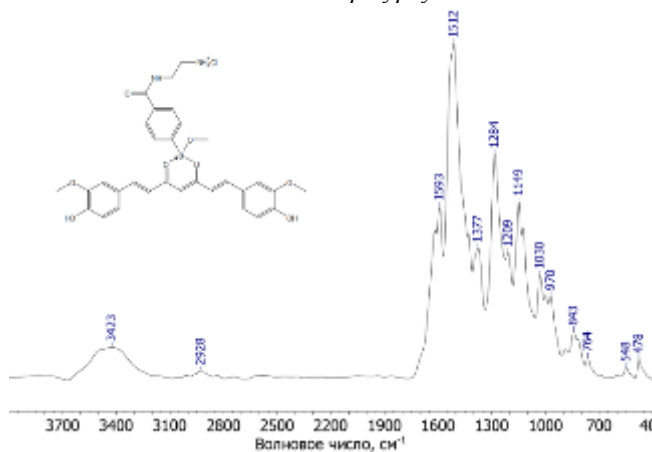


Рис.3. ИК спектр комплекса куркумина с производным фенолбороновой кислоты АЭКФК-КУР

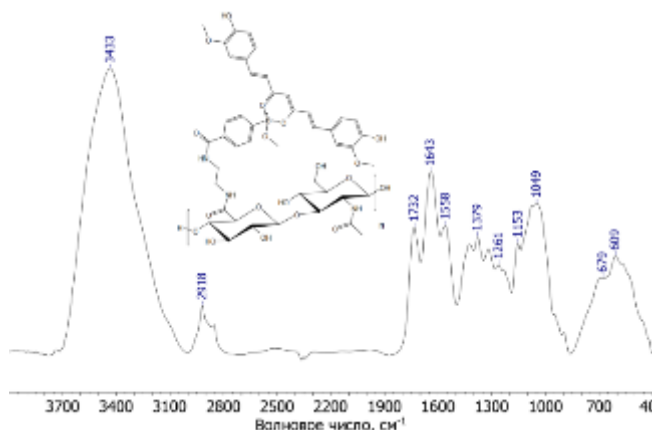


Рис.4. ИК спектр конъюгата гиалуроновой кислоты с куркумином ГК-КФК-КУР

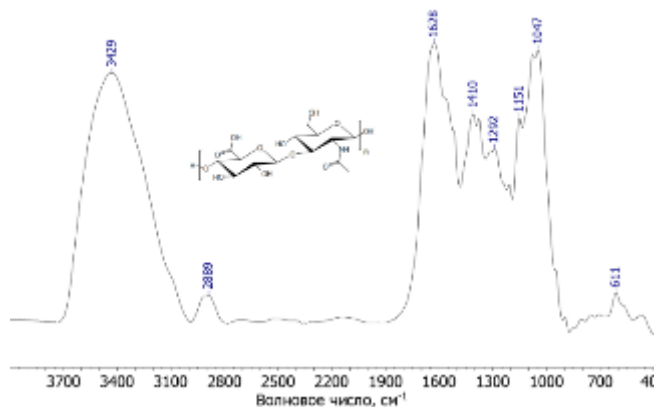


Рис.5. ИК спектр конъюгата гиалуроновой кислоты

Так, из представленного ИК спектра куркумина (рис. 2) видно, что при образовании его комплекса с производным фенолбороновой кислоты (рис. 3) уменьшается интенсивность сигнала при 3510 см^{-1} , соответствующего енольной О–Н связи. В то же время существенно возрастает интенсивность сигнала в области 1512 см^{-1} (валентное колебание связи $\text{C}=\text{O}$ в β -дикетонах), что свидетельствует о смещении кето-енольного равновесия в структуре куркумина в сторону енольной формы при формировании того же комплекса. Также появляется средняя по интенсивности полоса поглощения при 1377 см^{-1} , относящаяся к валентному колебанию связи $\text{B}-\text{O}$. При образовании конъюгата с ГК (рис. 4) данный сигнал смещается к 1558 см^{-1} и дополнительно увеличивается интенсивность уширенной полосы поглощения при 3433 см^{-1} , которая соответствует спиртовым группам полимера и фенольным функциям в остатках куркумина, по сравнению с сигналом на спектре ГК при 3429 см^{-1} (рис. 5). Таким образом, структура полученного конъюгата ГК-КФК-КУР согласуется с данными ИК спектроскопии.

Заключение

Разработанная синтетическая схема позволила получить конъюгат низкомолекулярной гиалуроновой кислоты с куркумином. Структура полученного модифицированного полимера не противоречит данным ИК спектроскопии, что делает возможным его использование в дальнейших исследованиях растворимости, стабильности и цитотоксичности по отношению к опухолевым и здоровым клеткам.

Выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект FSSM-2022-0003).

Список литературы

1. D. Perrone, F. Ardito, G. Giannatempo, et al. Biological and therapeutic activities, and anticancer properties of curcumin // *Experimental and Therapeutic Medicine*. – 2015. – V. 10, № 5. – P. 1615-1623.
2. K. Jakubczyk, A. Drużga, J. Katarzyna, K. Skonieczna-Żydecka. Antioxidant potential of curcumin - a meta-analysis of randomized clinical trials // *Antioxidants*. – 2020. – V. 9, № 11. – P. 1092.

3. S. K. Sandur, M. K. Pandey, B. Sung, et al. Curcumin, demethoxycurcumin, bisdemethoxycurcumin, tetrahydrocurcumin and turmerones differentially regulate anti-inflammatory and anti-proliferative responses through a ROS-independent mechanism // *Carcinogenesis*. – 2007. – V. 28, № 8. – P. 1765-1773.
4. T. Dorai, Y. C. Cao, B. Dorai, et al. Therapeutic potential of curcumin in human prostate cancer. III. Curcumin inhibits proliferation, induces apoptosis, and inhibits angiogenesis of LNCaP prostate cancer cells *in vivo* // *Prostate*. – 2001. – V. 47, № 4. – P. 293-303.
5. S. Busquets, N. Carbó, V. Almendro, et al. Curcumin, a natural product present in turmeric, decreases tumor growth but does not behave as an anticachectic compound in a rat model // *Cancer Letters*. – 2001. – V. 167, № 1. – P. 33-38.
6. L. Li, F. S. Braiteh, R. Kurzrock. Liposome-encapsulated curcumin: *in vitro* and *in vivo* effects on proliferation, apoptosis, signaling, and angiogenesis // *Cancer*. – 2005. – V. 104, № 6. – P. 1322-1331.
7. R. Wilken, M. S. Veena, M. B. Wang, E. S. Srivatsan. Curcumin: a review of anti-cancer properties and therapeutic activity in head and neck squamous cell carcinoma // *Molecular cancer*. – 2011. – № 12.
8. A. E. Bulboacă, S. D. Bolboacă, I. C. Stănescu, et al. The effect of intravenous administration of liposomal curcumin in addition to sumatriptan treatment in an experimental migraine model in rats // *International Journal of Nanomedicine*. – 2018. – V. 13. – P. 3093-3103.
9. P. Ratrey, S. V. Dalvi, A. Mishra. Enhancing aqueous solubility and antibacterial activity of curcumin by complexing with cell-penetrating octaarginine // *ACS Omega*. – 2020. – V. 5, № 30. – P. 19004-19013.
10. S. S. M. Lee-Sayer, Y. Dong, A. A. Arif, et al. The where, when, how, and why of hyaluronan binding by immune cells // *Frontiers in Immunology*. – 2015. – V. 6. – P. 150.
11. J. Necas, L. Bartosikova, P. Brauner, J. Kolar. Hyaluronic acid (hyaluronan): a review // *Veterinarni Medicina*. – 2008. – V. 53, № 8. – P. 397-411.
12. M. Bhattacharyya, H. Jariyal, A. Srivastava. Hyaluronic acid: more than a carrier, having an overpowering extracellular and intracellular impact on cancer // *Carbohydrate Polymers*. – 2023. – V. 317. – P. 121081.
13. A. Markowska, M. Antoszczak, J. Markowska, A. Huczyński. Role of hyaluronic acid in selected malignant neoplasms in women // *Biomedicines*. – 2023. – V. 11, № 2. – P. 304.
14. M. Michalczyk, E. Humeniuk, G. Adamczuk, A. Korga-Plewko. Hyaluronic acid as a modern approach in anticancer therapy – review // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2023. – V. 24, № 1. – P. 103.
15. C.-P. Fu, X.-Yu Cai, Si-L. Chen, et al. Hyaluronic acid-based nanocarriers for anticancer drug delivery // *Polymers (Basel)*. – 2023. – V. 15, № 10. – P. 2317.
16. F. Dosio, S. Arpicco, B. Stella, E. Fattal. Hyaluronic acid for anticancer drug and nucleic acid delivery // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2016. – V. 97, № 1. – P. 204-236.
17. A. G. Gavriel, M. R. Sambrook, A. T. Russell, W. Hayes. Recent advances in self-immolative linkers and their applications in polymeric reporting systems // *Polymer Chemistry*. – 2022. – V. 13. – P. 3188-3269.
18. S. Wang, S. Tavakoli, R. P. Parvathaneni, et al. Dynamic covalent crosslinked hyaluronic acid hydrogels and nanomaterials for biomedical applications // *Biomaterials Science*. – 2022. – V. 10, № 22. – P. 6399-6412.
19. J. Y. Jeong, E.-H. Hong, S. Yi Lee, et al. Boronic acid-tethered amphiphilic hyaluronic acid derivative-based nanoassemblies for tumor targeting and penetration // *Acta Biomaterialia*. – 2017. – V. 53. – P. 414-426.
20. V. Barba, R. Hernández, R. Santillan, N. Farfán. Boron complexes derived from the condensation reaction of 3-aminophenylboronic acid and 1,3-diketones // *Inorganica Chimica Acta*. – 2010. – V. 363, № 14. – P. 4112-4116.

УДК 66.063.62

Черенкова С.А., Антонова М.М., Ермоленко Ю.В., Гельперина С.Э.

Получение наноразмерных носителей лекарственных веществ на основе полиэлектролитных комплексов олеилгиалуронана с протамином

Черенкова Светлана Александровна, студентка 4-го года обучения кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов; svvetusik2002@yandex.ru

Антонова Мария Михайловна, студентка 6-го года обучения кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов; antonova.maria.m@mail.ru

Ермоленко Юлия Валерьевна, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов; Гельперина Светлана Эммануиловна, д.х.н., заведующий лабораторией систем доставки лекарственных веществ

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия; 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

В статье рассмотрено получение наноразмерных форм полиэлектролитных комплексов (ПЭК) низкомолекулярной гидрофобизированной гиалуроновой кислоты (олеилгиалуронана) и протамин. Стабилизированные наночастицы ПЭК охарактеризованы по размерам и поверхностному заряду. Подобраны оптимальное массовое соотношение компонентов, позволяющее получить стабильные структуры и условия лиофилизации (криопротектор).

Ключевые слова: олеилгиалуронан, протамин, полиэлектролитное комплексообразование.

PREPARATION OF NANOSCALE DRUG CARRIERS BASED ON POLYELECTROLYTE COMPLEXES OF OLEYL-HULURONANE WITH PROTAMINE

Cherenkova S.A., Antonova M.M., Ermolenko Yu.V., Gelperina S.E.

D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article describes the preparation of nanoscale polyelectrolyte complexes (PEC) of low molecular weight hydrophobic hyaluronic acid (oleylhyaluronan) and protamine. The stabilized PEC nanoparticles are characterized by size and surface charge. The stability of nanoparticles in various media has been established by the method of dynamic light scattering. The optimal mass ratio of the components has been selected, which makes it possible to obtain stable structures and lyophilization conditions (cryoprotector).

Keywords: oleyl-hyaluronan, protamine, polyelectrolyte complexation.

Введение

Исследования в области разработки систем доставки. Направление исследований, связанное с адресной доставкой лекарственных веществ (ЛВ) в орган-мишень к конкретному пораженному органу или ткани являются актуальным направлением биомедицины и фармацевтической технологии, интенсивно развивается в настоящее время и находит применение при создании лекарственных форм противоопухолевых препаратов. В качестве систем доставки рассматривают различные наноструктуры, в том числе и наночастицы, образованные полиэлектролитными комплексами (ПЭК). Особый интерес в этой области вызывает гиалуроновая кислота, которая способна взаимодействовать с рецепторами на поверхности опухолевых клеток, одним из которых является CD44 [1]. Неиммуногенность, биосовместимость, способность к биодеградации и легкость химической модификации - ключевые факторы для рассмотрения этого биополимера в качестве носителя для доставки ЛВ [2]. Загрузка гидрофобных ЛВ в носитель на основе гиалуроновой кислоты упрощается в случае использования ее конъюгата с олеиновой кислотой (ГК-С18) (олеилгиалуронана), поскольку в этом случае ЛВ загружаются в липофильное ядро полимерных мицелл. Известно, что одной из проблем, возникающих при использовании мицеллярных систем в качестве носителей для адресной доставки

ЛВ, является их возможная дезинтеграция при разбавлении. Для стабилизации мицеллярных структур, полученных путем самосборки олеилгиалуронана, использовали образование ПЭК ГК-С18 с протамином (ПР), низкомолекулярным положительно заряженным пептидом, который обладает противоопухолевым, противовирусным и антибактериальным действием [3]. Целью исследования было оптимизировать условия получения наноразмерных форм ПЭК из олеилгиалуронана и протамин и изучить стабильность структур при разбавлении.

Экспериментальная часть

Получение частиц ПЭК (ПР:ГК-С18). Использовали следующие реактивы: олеилгиалуронан (15кДа, Declore®, Contipro), протамин (ПР, протамин сульфат, 4,7 кДа, LEAP Chem), дистиллированная вода. Готовили 1% водные растворы ГК-С18 и ПР, перемешивали 1 ч на магнитной мешалке, затем раствор ГК-С18 5 мин гомогенизировали в ультразвуковой бане, после чего раствор ПР прибавляли по каплям к раствору ГК-С18 при перемешивании. Перемешивание продолжали 30 мин (450 об/мин).

Определение физико-химических параметров частиц. Определение размера (гидродинамического диаметра) НЧ и дзета-потенциала их поверхности проводили методом динамического светорассеяния (ДСР) с помощью анализатора размеров/зарядов

частиц ZetaSizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). Одновременно спектрофотометрически измеряли мутность (340 нм) (Shimadzu UV-1800, Shimadzu Corp., Япония).

Определение ККМ наночастиц ПЭК методом ДСР. Готовили 12 образцов с убывающей концентрацией. Из каждого раствора отбирали по 1 мл и проводили измерение в режиме обратного светорассеяния (при максимальной аттенуации) в порядке увеличения концентрации.

Выбор криопротектора. В качестве криопротекторов использовали: маннит (99% чистоты, Sigma), трегалозу (99,6% чистоты, Sigma), полиэтиленгликоль (Alfa Aesar, 2 кДа). Вносили навеску криопротектора к полученным суспензиям частиц ПЭК перед их лиофилизацией, добивались полного растворения криопротектора, после чего образцы лиофилизировали. Качество образца определяли, измеряя размеры и заряды частиц ПЭК.

Результаты и их обсуждение

При получении стабильных по размеру субмикронных частиц использовали подход,

основанный на образовании полимерных мицелл из олеилгалауроната [4] с последующей стабилизацией этих структур путем образования полиэлектролитного комплекса с положительно заряженным полипептидом протамином.

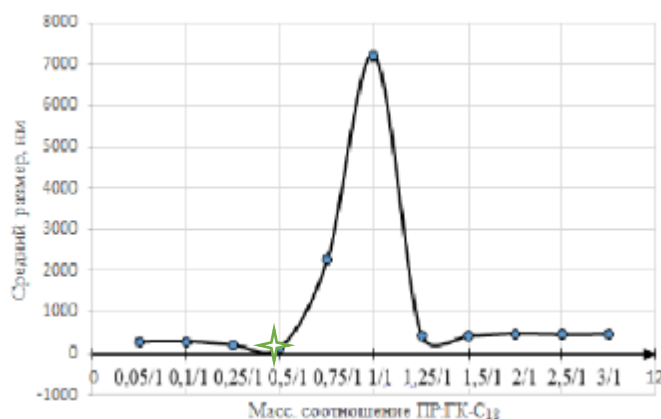
Целью работы было разработать лабораторную методику получения частиц на основе ПЭК ГК-C18 и ПР, обладающих наименьшим размером, и подобрать криопротектор, обеспечивающий сохранение размеров структур после их лиофилизации. Кроме того, полученные частицы должны быть стабильны во времени и при разбавлении.

Подбор оптимального массового соотношения ПР и ГК-C18 осуществлялся путем приготовления серии коллоидных образцов частиц ПЭК с различными масс. соотношениями ПР и ГК-C18 с последующим определением размера (метод динамического светорассеяния) и дзета-потенциала (метод микроэлектрофореза). Результаты представлены в таблице 1 и на рис 1. Одновременно измеряли мутность образцов (рис.2).

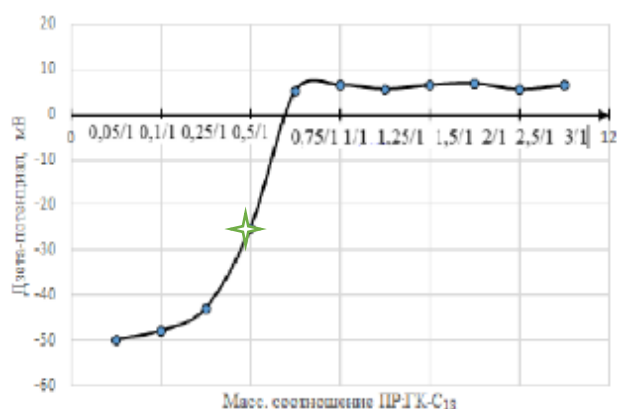
Таблица 1

Характеристики наноразмерных форм на основе полиэлектролитных комплексов ПР-ГК-C18

Масс. соотношение ПР:ГК-C18	Средний размер, нм	Индекс полидисперсности	Дзета-потенциал, мВ
0,05:1	283,55 ± 1,5	0,155 ± 0,012	-49,82 ± 0,98
0,1:1	296,98 ± 7,67	0,144 ± 0,013	-47,83 ± 1,21
0,25:1	297,06 ± 0,52	0,089 ± 0,009	-42,85 ± 1,31
0,5:1	246,25 ± 1,59	0,080 ± 0,018	-25,19 ± 0,74
0,75:1	2281,84 ± 248,62	0,278 ± 0,026	5,12 ± 0,46
1:1	7212,34 ± 2739,56	0,553 ± 0,126	6,64 ± 0,62
1,25:1	447,46 ± 3,63	0,104 ± 0,036	5,71 ± 0,49
1,5:1	421,40 ± 3,22	0,069 ± 0,024	6,59 ± 0,51
2:1	476,55 ± 3,63	0,084 ± 0,024	6,97 ± 0,81
2,5:1	454,02 ± 3,55	0,028 ± 0,005	5,65 ± 0,49
3:1	463,60 ± 4,40	0,041 ± 0,018	6,56 ± 0,52



а



б

Рисунок 1. Зависимость размеров и дзета-потенциала НЧ ПЭК от массового соотношения компонентов

Представленные данные (табл. 1) показывают, что при увеличении содержания ПР до достижения массового соотношения ПР:ГК-С₁₈ = 0,5:1 частицы сохраняют субмикронные размеры (наименьший размер $246,25 \pm 1,59$ нм). При этом отрицательный заряд НЧ уменьшается и становится положительным, проходя через нулевое значение (от -49,8 и до 6,5 мВ) при соотношении ПР:ГК-С₁₈ около 0,75:1. Точка наибольшего поглощения света суспензией НЧ соответствовала соотношению 0,5:1 (рис. 2 указано звездочкой). После указанного значения визуально наблюдали выпадение хлопьевидного осадка, который собирался на дне сосудов. Это приводило к уменьшению поглощения, регистрируемому спектрофотометрически (рис.2). Данные, представленные на рис.1 б, свидетельствуют о том, что частицы ПЭК стехиометрического состава (заряд поверхности полностью скомпенсирован и равен нулю) образуются при массовом соотношении компонентов ПР:ГК-С₁₈ около 0,75:1. Компенсирование поверхностного заряда приводит к усилению процессов ассоциации и коллоидной нестабильности системы, что сопровождается увеличением среднего размера частиц осадка и приводит к увеличению его полидисперсности (табл 1).

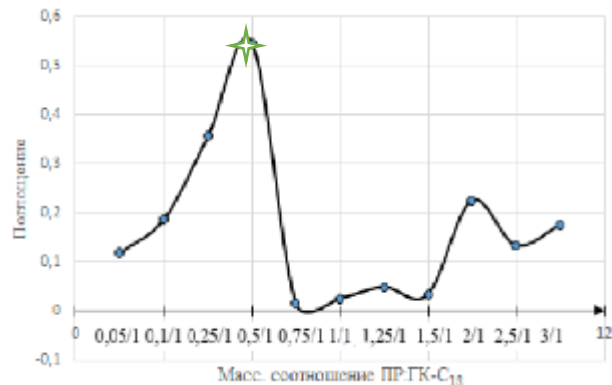


Рисунок 2. Зависимость мутности коллоидной системы от массового соотношения ПР:ГК-С₁₈

Таким образом, для дальнейших исследований выбрали образец частиц полученных при массовом соотношении ПР:ГК-С₁₈ = 1 : 2, ввиду их наименьших размеров (≈ 240 нм) и относительной коллоидной стабильности (образец 1). Установлено, что добавление ПР в мицелярную среду, образованную ГК-С₁₈, приводит к стабилизации полимерных мицелл, так как в этом случае не удалось установить критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) (для ГК-С₁₈ это значение составляет 0,07 мг/мл).

Таблица 3

Зависимость размеров НЧ (образец 1) при разбавлении

Разбавление	Count Rate	Z-Ave, нм	PDI	Vol., нм
Без разбавления	$187081,6 \pm 504,7$	$267,4 \pm 1,04$	$0,263 \pm 0,004$	$383,6 \pm 18,86$ (84,9%) $566,6 \pm 65,48$ (5,1%)
В 2 раза	$67843,9 \pm 216,6$	$206,2 \pm 0,63$	$0,222 \pm 0,011$	$238,8 \pm 12,52$ (95,7%) 1597 (0,1%) 5182 (4,2%)
В 10 раз	$12691,5 \pm 63,0$	$185,6 \pm 2,84$	$0,124 \pm 0,019$	$208,0 \pm 2,58$ (100%)
В 20 раз	$6340,8 \pm 4,5$	$184,3 \pm 3,11$	$0,125 \pm 0,024$	$209,1 \pm 5,80$ (100%)
В 100 раз	$1694,5 \pm 68,1$	$200,2 \pm 7,48$	$0,175 \pm 0,012$	$237,6 \pm 4,17$ (100%)
В 200 раз	$861,6 \pm 19,5$	$189,1 \pm 5,63$	$0,154 \pm 0,020$	$220,4 \pm 20,86$ (100%)
В 1000 раз	$275,6 \pm 36,7$	$236,7 \pm 21,08$	$0,192 \pm 0,013$	$263,7 \pm 17,54$ (91,3%) 65,98 (8,7%)
В 2000 раз	$249,4 \pm 16,7$	$330,6 \pm 55,26$	$0,354 \pm 0,083$	$214,3 \pm 39,09$ (90,1%) 5407 (4,6%) 47,55 (5,3%)
В 10000 раз	$85,7 \pm 20,1$	$368,7 \pm 13,53$	$0,450 \pm 0,120$	$260,5 \pm 36,15$ (100%)

Полученные НЧ проявляют стабильность в водной среде. Размер основной фракции порядка 240-260 нм сохраняется при любом разбавлении, следовательно, размер стабилен и при разбавлении не происходит разрушения НЧ. При наблюдении в течение 4 часов структуры сохраняли средние размеры и полидисперсность (около 245 нм).

Однако после лиофилизации образца частиц ПЭК восстановить размеры частиц не удалось. Криопротектор подбирали, исходя из литературных данных [5]: (трегалоза (Treg) (4%, 5%), полиэтиленгликоль (PEG) (2%) и их смесь). Результаты, полученные при использовании указанных криопротекторов, представлены в таблице 2.

Таблица 2

Зависимость размеров НЧ (образец 1) от добавления криопротектора

Криопротектор	Средний размер, нм	Индекс полидисперсности	Дзета-потенциал, мВ
4% p-p Treg	183,78 ± 0,65	0,117 ± 0,013	-30,06 ± 0,61
5% p-p Treg	182,12 ± 1,38	0,169 ± 0,001	-31,42 ± 0,99
2% p-p PEG	498,73 ± 23,60	0,333 ± 0,013	-12,60 ± 3,14
PEG : Treg (3:1 в/в) ($\Sigma=2\%$ p-p)	257,19 ± 2,67	0,187 ± 0,016	-6,73 ± 1,55
PEG : Treg (1:1 в/в) ($\Sigma=2\%$ p-p)	202,53 ± 0,75	0,160 ± 0,011	11,18 ± 0,33
PEG : Treg (1:3 в/в) ($\Sigma=2\%$ p-p)	187,39 ± 1,08	0,157 ± 0,006	-31,94 ± 0,28

Таким образом, восстановление размеров частиц (180 нм) и необходимый для коллоидной стабильности заряд (не менее 30 мВ) удается получить при использовании в качестве криопротектора 4%-ный раствор трегалозы.

Выводы

Впервые изучена возможность использования полиэлектролитного комплексообразования конъюгата гиалуроновой и олеиновой кислот с протамином для стабилизации мицеллярных структур, образованных олеилгиалуронатом.

Показано, что использование полиэлектролитного комплексообразования в системе олеилгиалуронат/протамин (массовое соотношение ПР:ГК-С₁₈ = 1:2) позволяет получить наночастицы (246,25 ± 1,59 нм), обладающие коллоидной стабильностью. Частицы не распадаются при разбавлении водой и могут быть лиофилизированы с последующим восстановлением их размеров с использованием в качестве криопротектора 4% раствора трегалозы. Поскольку примененный подход основан на первичном образовании мицелл из олеилгиалуроната, то он может быть использован для солюбилизации гидрофобных лекарственных веществ с последующей стабилизацией этих мицелл полиэлектролитным комплексообразованием с протамином.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках государственного задания (проект FSSM-2022-0003).

Список литературы

1. Bhattacharya D., Impact of structurally modifying hyaluronic acid on CD44 interaction / D. Bhattacharya, D. Svehkarev. – Omaha, USA: Journal of Materials Chemistry B, 2017. – Vol. 5. – P. 8183-8192.
2. Raval N., Multifunctional polymeric micellar nanomedicine in the diagnosis and treatment of cancer / N. Raval, R. Maheshwari. – Gujarat, India: Materials Science & Engineering C, 2021. – Vol. 126. – P. 112-186.
3. Jing Yang, Rong Zhao, Qun Feng, Xuequn Zhuo, Rui Wang Development of a carrier system containing hyaluronic acid and protamine for siRNA delivery in the treatment of melanoma. –2021. – Vol. 39. – № 1. – P. 66-76 DOI: 10.1007/s10637-020-00986-3
4. Смежkalова Д., Хуэрта-Ангелес Г., Бобек М. С₆-С₁₈-ацилированное производное гиалуроновой кислоты, способ его получения, наномицеллярная композиция на его основе, способ ее получения и способ получения стабилизированной наномицеллярной композиции и ее применение // Патент РФ № 2640287С2, 27.12.2017.
5. A. Umerska, K.J. Paluch, M.S. Martinez, O.I. Corrigan, C. Medina, L. Tajber, Freezedrying of polyelectrolyte complex nanoparticles: effect of nanoparticle composition and cryoprotectant selection // International Journal of Pharmaceutics. 2018. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2018.09.035

УДК 547.661

Юрьев Д.Ю., Ермолин Д.В., Уласевич С.А., Ткаченко С.В., Ощепков М.С.

Новые производные 1,8-нафталимида как инструмент для визуализации микрокальцинозов

Юрьев Данил Юрьевич – аспирант 2-го года обучения кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов; DanilYuriev35@yandex.ru

Ермолин Данила Владимирович – магистр 1-го года обучения Центра инфохимии университета ИТМО;

Уласевич Светлана Александровна – к.х.н., ведущий научный сотрудник НОЦ Инфохимии Университета ИТМО;

Ткаченко Сергей Витальевич – к.х.н., доцент кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов;

Ощепков Максим Сергеевич – д.х.н., заведующий кафедрой химии и технологии биомедицинских препаратов; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО», Россия, Санкт-Петербург, 197101, Кронверкский пр., д. 49, лит. А.

В статье рассмотрен метод получения нового флуоресцентного бисфосфоната на основе 1,8-нафталимида, содержащего свободную аминогруппу в 4-ом положении ароматического кольца, который может быть использован для последующей ковалентной модификации сополимера молочной и гликолевой кислот. Описаны методики синтеза флуоресцентного маркера, содержащего этилендиаминовый заместитель, для проведения исследований по биовизуализации с применением флуоресцентной микроскопии.

Ключевые слова: 1,8-нафталimid, флуоресцентные бисфосфонаты, флуоресцентная микроскопия

NEW 1,8-NAPHTHALIMIDE DERIVATIVES AS A TOOL FOR VISUALIZATION OF MICROCALCINOSES

Yuriev D.Y.¹, Ermolin D.V.², Ulasevich S.A.², Tkachenko S.V.¹, Oshchepkov M.S.¹

¹D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

²Saint-Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics

The article presents a method for the preparation of a new fluorescent bisphosphonate based on 1,8-naphthalimide, which contains a free amino group in the 4th position of the aromatic ring. This bisphosphonate can be used for the subsequent covalent modification of the copolymer of lactic and glycolic acids. Additionally, the article describes methods for the synthesis of a fluorescent marker containing an ethylenediamine substituent, which can be employed for bioimaging studies using fluorescence microscopy.

Key words: 1,8-naphthalimide, fluorescent bisphosphonates, fluorescence microscopy

Введение

По данным исследований в 2014 году общее число людей с остеопорозом составляло 49 миллионов человек, однако в 2022 году только число женщин, страдающих этим заболеванием, составляло около 200 миллионов [1-2]. Такая статистика свидетельствует о значительной распространённости этого заболевания, связанного с нарушением функций костной ткани. Следует отметить, что наличие кальцинатов в молочной железе может указывать на развитие рака молочной железы или предраковые изменения [3]. Многие исследования подтверждают, что минерализация является проявлением широкого спектра заболеваний, таких как рак, артрит и сердечно-сосудистые заболевания [4]. «Золотым стандартом» в лечении остеопороза являются бисфосфонаты, использование которых предложил швейцарский исследователь Герберт Фляйш в 1968 году. Они представляют собой антирезорбтивные препараты, широко применяемые при лечении заболеваний костей, сопровождающихся чрезмерной резорбцией остеокластов [5]. Благодаря двум фосфонатным группам бисфосфонаты связываются с костным матриксом и

интернализуются остеокластами в процессе резорбции. Однако точная локализация данных молекул в кости, а также способность клеток, отличных от остеокластов, поглощать бисфосфонаты в опытах *in vivo* остаются неясными. Сегодня для изучения этих процессов на животных моделях уже используются радиоактивно меченые изотопные метки. Однако наиболее перспективным подходом является применение флуоресцентных бисфосфонатов, которые могут стать неотъемлемым инструментом как для экспериментов *in vitro* и *in vivo*, так и для проведения хирургических операций, в которых используются флуоресцентные методы. По сравнению с радиоактивными изотопными метками флуоресцентные зонды обладают более низкой потенциальной долговременной токсичностью [6]. Флуоресцентные красители для визуализации *in vitro* отличаются низкой стоимостью, но требуют сложного аппаратного оформления. Особенно интересна для визуализации *in vivo* разработка бисфосфонатов ближнего инфракрасного диапазона с длиной волны излучения от 700 до 1000 нм, так как аутофлуоресценция тканей в этом оптическом окне сведена к минимуму.

Однако, согласно статистическим данным за 2000-2023 годы по представленной тематике было опубликовано порядка 560 статей, несмотря на то что эти объекты представляют собой перспективное направление для расширения представлений о клеточных процессах с помощью флуоресцентной микроскопии [7-8]. Создание новых, обладающих высоким сродством к иону кальция, универсальных агентов на основе бисфосфонатов, визуализацию которых можно осуществить с помощью методов флуоресцентной микроскопии, представляет собой актуальное направление исследований для мирового научного сообщества [9-10].

В рассматриваемой работе в качестве оптической платформы были выбраны производные 1,8-нафталимида, представляющие собой важное семейство органических люминофоров. В качестве заместителя в 4-ом положении ароматического ядра был выбран этилендиамин, поскольку получение содержащих первичную аминогруппу бисфосфонатов, позволит осуществить их конъюгацию с различными молекулами, например, с сополимером гликолевой и молочной кислот для создания остеотропных средств адресной доставки с возможностью флуоресцентной визуализации.

Экспериментальная часть

В рамках представленной работы было получено новое производное 1,8-нафталимида, содержащее концевую аминогруппу в 4-ом положении нафталимидного кольца – соединение **6** (рис.1). Синтез целевого красителя осуществлялся в несколько стадий. Исходным соединением являлся 4-хлор-1,8-нафталевый ангидрид **2**, который получали по реакции хлорирования 1,8-нафталевого ангидрида **1**. Для этого соединение **1** растворяли в растворе гидроксида натрия с получением динатриевой соли, далее добавляли гипохлорит натрия, реакционную

массу перемешивали в течение 1 часа и доводили значение pH до 3 с помощью соляной кислоты. Получившийся осадок фильтровали. Выход соединения **2** составил 80%.

Для последующих превращений была получена (11-амино-1-гидрокси-1-фосфоундекан) фосфовая кислота **3**. Данная аминокислота была синтезирована по реакции 11-аминоундекановой карбоновой кислоты фосфорилированием в расплаве фосфористой кислоты в присутствии треххлористого фосфора. Выход соединения **3** составил 70%. Далее осуществляли реакцию ацилирования кислоты **3** 4-хлор-1,8-нафталевым ангидридом **2** при добавлении триэтиламина в качестве основания и каталитического количества 4-диметиламинопиридина (ДМАП). Реакцию проводили при кипячении в среде этилового спирта, выпавший осадок фильтровали, выход соединения **4** составил 85%.

Замещение атома хлора на этилендиамин **5** осуществляли в среде полярного апротонного растворителя – диметилформамида, который способствует эффективному протеканию реакции ароматического нуклеофильного замещения галогена на аминогруппу. Реакционную массу перемешивали 24 часа при 150 °С. Растворитель удаляли перегонкой под вакуумом, добавление воды приводило к выпадению осадка, который фильтровали, получая желтые кристаллы. Выход продукта **6** составил 50%. Все вещества были охарактеризованы методом ¹H-ЯМР спектроскопии.

Для флуорофора **6** были изучены спектрально-люминесцентные свойства в хлористом метиле, ДМСО и воде. Соединение **6** характеризуется максимумом поглощения в области 447 нм (в воде) и максимумом флуоресценции в области 524 нм, что соответствует зелёной области спектра. Спектрально-люминесцентные свойства флуорофора **6** приведены в Таблице 1.

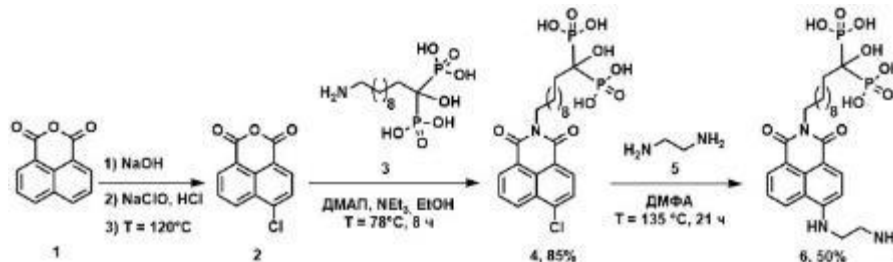


Рис. 1. Общая схема синтеза флуоресцентного бисфосфоната на основе 1,8-нафталимида

Таблица 1. Спектрально-люминесцентные свойства флуорофора **6** в различных средах, 25 °С

Флуорофор	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}$, нм	ϵ , $\frac{\text{л}}{\text{моль} \times \text{см}}$	$\Phi_{\text{фл}}$, %
Хлористый метилен				
6	424	514	1 600	97,1
ДМСО				
6	433	530	2 150	34,3
Вода				
6	447	524	1 055	10,6

На рис. 2 представлены спектры поглощения и флуоресценции флуорофора **6** в ДМСО. Спектры характеризуются высокой симметрией длинноволновой полосы поглощения, что совместно с данными ^1H -ЯМР спектроскопии свидетельствует о чистоте полученного соединения.

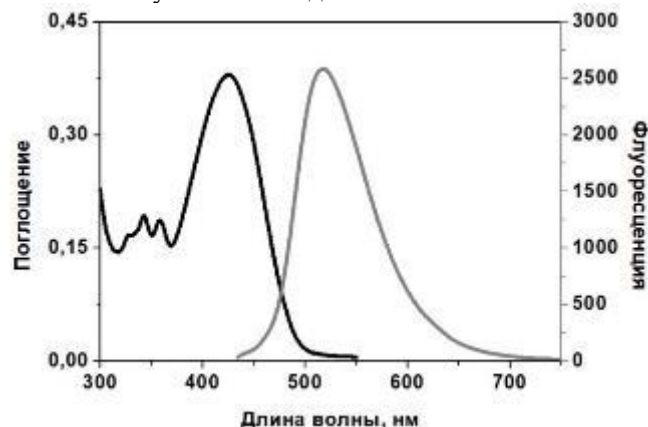


Рис. 2. Спектры поглощения и флуоресценции флуорофора **6** в ДМСО. Концентрация [**6**] – 181,3 мкг/мл

На следующем этапе работы совместно с Институтом общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук было проведено исследование по визуализации полученного бисфосфоната **6** с помощью лазерной сканирующей флуоресцентной микроскопии на клеточной линии остеосаркомы Saos-2. Данная клеточная линия была выбрана потому, что при стимуляции клетки Saos-2 способны синтезировать и выделять компоненты костного матрикса (гидроксиапатит в комплексе с белками), что позволяет использовать указанную модель для изучения процессов, связанных с поздней стадией дифференцировки остеобластов-остеоцитов в клетках костной ткани человека.

В результате эксперимента было показано, что флуоресцентный бисфосфонат **6** на основе 1,8-нафталимида эффективно интернализировался в клетки Saos-2, частично связываясь с минерализованным внеклеточным матриксом что свидетельствует о перспективности использования такого маркера для визуализации микрокальцинозов. Следующим этапом работы является модификация сополимера молочной и гликолевой кислот соединением **6** для получения новых остеотропных систем адресной доставки лекарственных веществ.

Заключение

Таким образом, был получен новых флуоресцентный бисфосфонат на основе 1,8-нафталимида, содержащий терминальную

аминогруппу в 4-ом положении ароматического кольца. Представленные производные 1,8-нафталимида являются достаточно доступными синтетически, а также обладают спектральными характеристиками, предполагающими возможность их использования для биовизуализации и других биомедицинских исследований.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (FSSM-2022-0003).

Список литературы

1. Wade S.W. et al. Estimating prevalence of osteoporosis: examples from industrialized countries // Arch. Osteoporos. – 2014. – Vol. 9. – P. 182.
2. de Villiers T.J., Goldstein S.R. Bone health 2022: an update // Climacteric. Taylor & Francis. – 2022. – Vol. 25. – № 1. – P. 1–3.
3. Kowada T. et al. In Vivo Fluorescence Imaging of Bone-Resorbing Osteoclasts // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society. – 2011. – Vol. 133. – № 44. – P. 17772–17776.
4. Maeda H. et al. Real-time intravital imaging of pH variation associated with osteoclast activity: 8 // Nat. Chem. Biol. Nature Publishing Group. – 2016. – Vol. 12. – № 8. – P. 579–585.
5. Hashimoto R. et al. An Acid-Activatable Fluorescence Probe for Imaging Osteocytic Bone Resorption Activity in Deep Bone Cavities // Angew. Chem. Int. Ed. – 2020. – Vol. 59. – № 47. – P. 20996–21000.
6. Roelofs A.J. et al. Chapter 81 - Bisphosphonates: Mechanisms of Action // Principles of Bone Biology (Third Edition) / ed. Bilezikian J.P., Raisz L.G., Martin T.J. San Diego: Academic Press. – 2008. – P. 1737–1767.
7. Swallow E.A. et al. Skeletal accumulation of fluorescently-tagged zoledronate is higher in animals with early stage chronic kidney disease // Osteoporos. Int. J. Establ. Result Coop. Eur. Found. Osteoporos. Natl. Osteoporos. Found. USA. – 2018. – Vol. 29. – № 9. – P. 2139–2146.
8. Li Y. et al. FITC-Labeled Alendronate as an In Vivo Bone pH Sensor // BioMed Res. Int. Hindawi. – 2020. – Vol. 2020. – P. e4012194.
9. Mackenzie N.C.W. et al. MOVAS-1 cell line: a new in vitro model of vascular calcification // Int. J. Mol. Med. – 2011. – Vol. 27. – № 5. – P. 663–668.
10. Chandrasekaran V. et al. Novel synthesis of fluorochrome-coupled zoledronate with preserved functional activity on gamma/delta T cells and tumor cells // MedChemComm. The Royal Society of Chemistry. – 2015. – Vol. 6. – № 5. – P. 919–925.

УДК 543.544.5.068.7

Судакова И.А., Санков А.Д., Марцынкевич А.М., Захарычев В.В.

Определение влияния ингибиторов C14-деметилазы на стериновый состав дрожжей *saccharomyces cerevisiae* при помощи сверхвысокоэффективной жидкостной хроматографии с трёхквадрупольным масс-анализатором

Судакова Инесса Александровна, студентка 4 курса бакалавриата факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов;

e-mail: innasudakova2012@yandex.ru.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Санков Андрей Дмитриевич, заместитель начальника отдела химико-токсикологических исследований испытательной референс-лаборатории ФГБУ Национальный центр безопасности продукции водного промысла и аквакультуры, Россия, 129626, Москва, Графский переулок, дом 14, корпус 1;

Марцынкевич Андрей Михайлович, заведующий испытательной референс-лабораторией, ФГБУ Национальный центр безопасности продукции водного промысла и аквакультуры, Россия, 129626, Москва, Графский переулок, дом 14, корпус 1;

Захарычев Владимир Владимирович, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии органического синтеза;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Проведён качественный анализ состава стерина лизатов клеток Saccharomyces cerevisiae методом сверхвысокоэффективной жидкостной хроматографии с трёхквадрупольным масс-анализатором после обработки ингибитором C14-деметилазы – пенконазолом и экспериментальными соединениями – N-бензил-4'-хлорникотинанилидом, N-никотинил-2',4'-дифторбензанилидом. Показано, что эти соединения приводят к накоплению C14-метилстерина и снижению относительного содержания эргостерина, что свидетельствует об их действии на C14-деметилазу грибов.

Ключевые слова: стерин грибов, ВЭЖХ-МС/МС анализ, ингибиторы C14-деметилазы, фунгициды, никотинамиды.

DETERMINATION OF THE EFFECT OF C 14-DEMETHYLASE INHIBITORS ON THE STEROL COMPOSITION OF YEAST SACCHAROMYCES CEREVISIAE USING ULTRAHIGH-EFFICIENCY LIQUID CHROMATOGRAPHY WITH A THREE-QUADRUPOLE MASS ANALYZER

Sudakova I.A.¹, Sankov A.D.², Martsynkevich A.M.², Zakharychev V.V.¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

² Federal State Budgetary Establishment «National Centre for Safety of Aquatic Fisheries Products and Aquaculture», Moscow, Russia

A qualitative analysis of the composition of sterols of lysates of Saccharomyces cerevisiae cells was performed by ultrahigh-efficient liquid chromatography with a three-quadrupole mass analyzer after treatment with a C14-demethylase inhibitor, penconazole, and experimental compounds, N-benzyl-4'-chloronicotinilide, and N-nicotinyl-2',4'-difluorobenzanilide. It has been shown that these compounds lead to the accumulation of C14-methylsterols and a decrease in the relative content of ergosterol, which indicates their effect on C14-demethylase of fungi.

Key words: fungal sterols, HPLC-MS/MS analysis, C14-demethylase inhibitors, fungicides, nicotinamides

Введение

Изучение механизма биологического действия химических средств защиты растений – основа их гигиенического нормирования, предотвращения возникновения резистентности вредителей, определения области их применения [1]. Постоянное развитие устойчивости организмов к различным препаратам ставит перед нами задачу расширения ассортимента химических веществ для борьбы с вредоносными видами [2].

Среди фунгицидов одну из самых важных в экономическом отношении групп представляют ингибиторы C14-деметилазы (CYP51, erg11) [2]. Этот фермент участвует в каскаде биосинтеза эргостерина – важного компонента мембран настоящих грибов и отвечает за C14-деметилирование его предшественников [3]. Ряд производных 3-

замещенного пиридина ингибирует CYP51 грибов, обладая высокой фунгицидной активностью, и нашли применение в сельском хозяйстве [4].

Для изучения механизма действия ингибиторов биосинтеза эргостерина грибов обычно используется газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием [5, 6]. Ранее мы использовали этот метод для определения сайта действия нового соединения [7]. Однако этот анализ требует трудоемкой пробоподготовки и занимает длительное время, поэтому для мы решили использовать высокоэффективную жидкостную хроматографию с трёхквадрупольным масс-анализатором (ВЭЖХ-МС/МС) в режиме мониторинга множественных реакций (MRM), который позволяет с высокой достоверностью идентифицировать разделяемые соединения.

В качестве экспериментального объекта мы использовали дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*, так как их специфический биохимический отклик на различные типы ингибиторов биосинтеза эргостерина наиболее подробно исследован [6, 7]. Для установления целевого фермента экспериментальных ингибиторов *N*-бензил-4'-хлорникотинанилида (1) [8], *N*-никотинил-2',4'-дифторбензанилида (2) [9], мы проанализировали изменение стеринного состава *S. cerevisiae* под их воздействием и обработанных стандартным ингибитором С14-деметиلاзы – пенконазолом (3) (рис. 1).

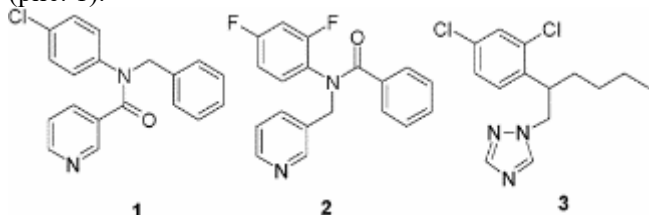


Рис. 1. Строение *N*-бензил-4'-хлорникотинанилида (1), *N*-никотинил-2',4'-дифторбензанилида (2), пенконазола (3)

Оборудование и реактивы

Для омыления, экстракции и анализа стеринных использовали безводный гидроксид натрия (ХЧ, РМ Инжиниринг, импортный), метил-*трет*-бутиловый эфир (99,9%, ACROS Organics, Бельгия), безводный сульфат натрия (ХЧ, РМ Инжиниринг, Россия), холестерин (95%, J&K Scientific, Китай), ацетонитрил (99,9%, Concord Technology, Китай), метанол для градиентной ВЭЖХ (ГОСТ 6995-77, Акватрия, Россия), муравьиную кислоту (98%, PanReas, Германия), формиат аммония (97%, Sigma-Aldrich, Индия). Деионизированную воду получали в системе Millie-Q (Millipore, США). Для приготовления раствора гидроксида натрия 0,8 г безводной щелочи растворяли в 10 мл деионизированной воды.

Анализ проводили с помощью жидкостного хромато-масс-спектрометра с тройным квадруполом Bruker EVOQ Qube (Германия). Для пробоподготовки применяли встряхиватель Вортекс V3 (ELMI, Латвия), центрифугу Eppendorf 5810 R (Германия) одноканальные дозаторы Eppendorf Research Plus (Германия), шприцевые мембранные ПТФЭ насадки с размером пор 0,45 мкм OlimPeak (Teknokroma, Испания). Хроматографическое разделение осуществляли в колонке с обращенно-фазовым сорбентом Acclaim 120 C18 (Thermo Fisher Scientific, США) с размером частиц 3 мкм, длиной 50 мм и внутренним диаметром 2,1 мм при 40 °C, объемная скорость потока подвижной фазы 0,3 мл/мин, объем вводимой пробы 30 мкл.

Экспериментальная часть

Дрожжи *S. cerevisiae* SalSpirit HG-1 (Algist Bruggemann N. V., Бельгия) до проведения эксперимента выращивали на жидкой среде Сабуро (Merck, Германия) в течение 7 сут при 24 °C.

80 мл жидкой среды Сабуро разлили в стаканы объемом 100 мл, к среде добавили экспериментальные соединения до концентраций (мг/л): соединение 1 – 150, 2 – 10, 3 – 5. В каждый стакан добавили 1 мл подготовленной суспензии клеток *S. cerevisiae* ($3,9 \times 10^8$ КОЕ/мл) и выращивали при 22 °C в течение 7 сут. Полученные культуры центрифугировали при 4000 об./мин в течение 10 мин при 20 °C. К полученным осадкам добавили по 3 мл 2 М раствора гидроксида натрия, встряхнули на Вортексе и заполнили пробирки азотом. Нагревали при 70 °C в течение 2 ч, после охлаждения экстрагировали метил-*трет*-бутиловым эфиром 3×1 мл, объединенные органические экстракты сушили над безводным сульфатом натрия. К экстрактам добавили 20 мкл раствора холестерина (25 мг/л) в качестве внутреннего стандарта и упаривали их при комнатной температуре в токе азота. Остаток перерастворили в 1 мл ацетонитрила.

Подвижная фаза А — 4,9 мМ формиата аммония и 0,1% муравьиной кислоты в воде; подвижная фаза В — 4,9 мМ формиата аммония и 0,1% муравьиной кислоты в смеси ацетонитрил – метанол 9:1. Использовали режим градиентного элюирования: 0 мин 90% фазы В, 5–10 мин 95% фазы В, 12–20 мин 90% фазы В. Аналиты детектировали в условиях ионизации электроспреем с напряжением на капилляре 3500 В при положительной (ESI⁺) ионизации. Температура конуса и осушающего газа 200 °C, энергию соударений оптимизировали для каждого стерина.

Обсуждение результатов

Для идентификации основных и маркерных стеринных блокирования С14-деметилазы с использованием ВЭЖХ-МС/МС существует стандартный протокол мониторинга ингибиторов целевых ферментов [7]. Различные виды грибов имеют разные пути биосинтеза эргостерина при ингибировании ферментов, и для того, чтобы идентифицировать их, были разработаны протоколы для определенных экспериментальных организмов [10]. Дрожжи *S. cerevisiae* были выбраны из-за доступности хроматограмм их стеринного профиля до и после обработки различными ингибиторами.

Пенконазол приводил к уменьшению относительного содержания эргостерина и ожидаемому накоплению 14-метилэргоста-8,24(28)-диен-3β,6α-диола (рис. 2). Это маркерный стерин для ингибирования С14-деметилазы, который накапливается в качестве метаболита альтернативного пути биосинтеза стеринных [8].

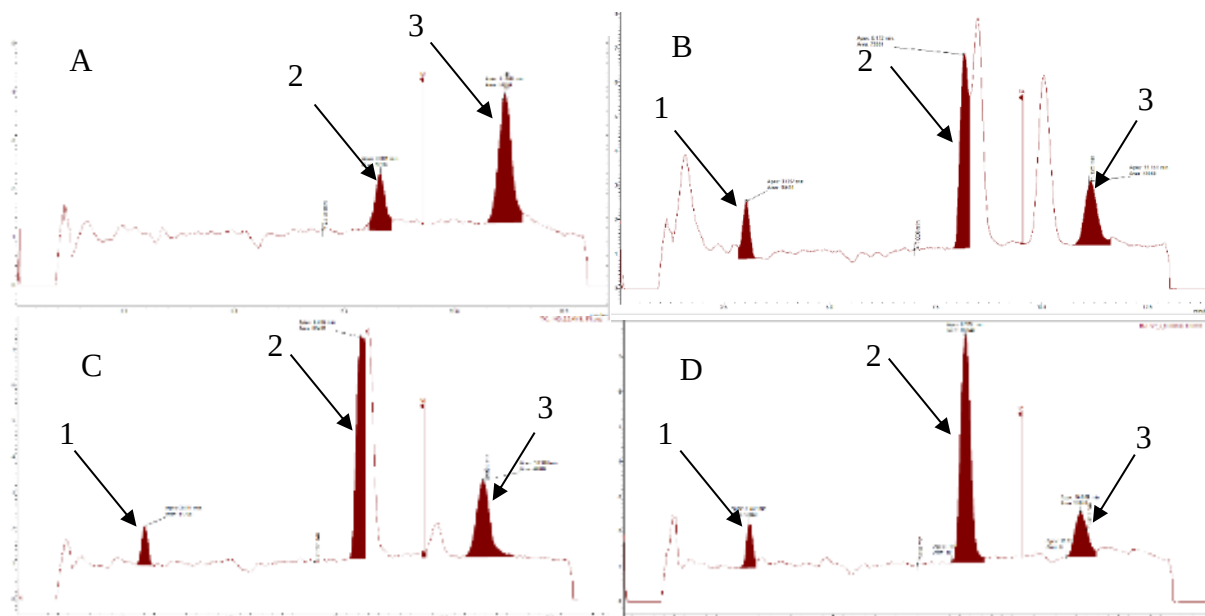


Рис. 2. Хроматограммы стерина *S. cerevisiae* в контроле (А); после обработки соединением **1** концентрацией 150 мг/л (В); после обработки соединением **2** концентрацией 10 мг/л, (С); после обработки соединением **3** концентрацией 5 мг/л, (D). 1 - 14-метилэргоста-8,24(28)-диен-3 β ,6 α -диол; 2 - эргостерин; 3 - холестерин

Накопление стерина альтернативного пути окисления сквалена свидетельствует об ингибировании биосинтеза эргостерина. При обработке дрожжей экспериментальными соединениями **1** и **2** регистрируется сигнал 14-метилэргоста-8,24(28)-диен-3 β ,6 α -диола – маркёрного стерина ингибирования С14-деметилазы [11]. Исходя из содержания этого стерина относительно эргостерина, можно говорить о менее эффективном ингибировании целевого фермента экспериментальными соединениями **1** и **2**, чем эталоном – пенконазолом.

Заключение

При ВЭЖХ-МС/МС анализе профиля стерина дрожжей *S. cerevisiae*, обработанных *N*-бензил-4'-хлорникотинанилидом, *N*-никотинил-2',4'-дифторбензанилидом показано, что эти соединения приводят к накоплению С14-метилстерина и снижению относительного содержания эргостерина, что свидетельствует об их действии на С14-деметилазу грибов.

Список литературы

1. Шицкова А.П. Изучение механизма действия фунгицидов – основа их гигиенического нормирования // Гигиена и санитария – 1982. – С. 7–10.
2. Захарычев В.В. Грибы и фунгициды: учебное пособие для вузов / В.В. Захарычев. – СПб.: Лань, 2022. – 272 с.
3. Stenzel R., Vors J.P. Sterols biosynthesis inhibitors // In: Modern Crop Protection Compounds / Eds.: P. Jeschke, M. Witschel, W. Kramer, U. Schirmer. – Weinheim: Wiley-VCH, 2019. – V. 2. – P. 797–844.
4. Захарычев В.В., Кузенков А.В., Марцынкевич А.М. Уместный пиридин: биомиметик, модификатор свойств и уникальный фармакофор для агрохимических препаратов // Хим. гетероцикл. соед. – 2020. – Т. 56., № 12. – С. 1491–1516.
5. Müller, C., Binder U., Bracher F., Giera M. Antifungal drug testing by combining minimal inhibitory concentration testing with target identification by gas chromatography–mass spectrometry // Nature protocols. – 2017. – V. 12., №5. – P. 947–963.
6. Müller C., Staudacher V., Krauss J., et al. A convenient cellular assay for the identification of the molecular target of ergosterol biosynthesis inhibitors and quantification of their effects on total ergosterol biosynthesis // Steroids. – 2013. – V. 78. – P. 483–493.
7. Судакова И.А., Фадеева А.В., Марцынкевич А.М., Захарычев В.В. Определение механизма фунгицидной активности *N*-бензилникотинанилидов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч.тр. Том XXXVII, № 8 (270). – М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева. – 2023. – С.122–124.
8. Патент РФ № 2341525, C07D 413/12. Замещенные анилиды никотиновой кислоты, обладающие фунгицидной активностью / Захарычев В.В., Марцынкевич А.М., Кузенков А.В. – Заявл. 26.06.2007. – Оpubл. 20.12.2008.
9. Патент РФ №2791368, C07D 213/56. *N*-Никотинилбензанилиды / Захарычев В.В., Марцынкевич А.М. – Заявл. 23.09.2021. – Оpubл. 07.03.2023 Бюл. № 7.
10. Müller C., Neugebauer T., Zill P., et al. Sterol composition of clinically relevant Mucorales and changes resulting from posaconazole treatment // Molecules. – 2018. – Vol. 23. – e1218.
11. Waterman M.R., Lepesheva G.I. Sterol 14 α -demethylase, an abundant and essential mixed-function oxidase // Biochem. Biophys. Res. Commun. – 2005. – Vol. 338, Is. 1. – P. 418–422.

Технология функциональных материалов для электроники, фотоники и оптики

УДК 54-77

Ахметшин Э.А., Климкин И.А.

Протонное воздействие как метод модифицирования окраски бледноокрашенных ювелирных корундов

Ахметшин Эдуард Анварович – старший преподаватель;

Климкин Иван Александрович – студент 2 курса магистратуры; klimkin.ivan.aleksandrovich@gmail.com.

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

В статье рассмотрен результат высокоэнергетического радиационного воздействия на природные бледноокрашенные ювелирные корунды (сапфиры). С помощью протонного излучения энергией 1,32 гигаэлектронвольт за 7,6 секунд удалось сформировать новые радиационные центры окраски у кристаллов корунда и сменить их исходную бледно-серую цветовую гамму на сине-зелёную, жёлтую. Полученные результаты представляют как научный, так и практический интерес и могут быть использованы для создания перспективной технологии по получению новой, приближенной к оптимальной окраске у исходно бледноокрашенных ювелирных корундов.

Ключевые слова: сапфир, модифицирование, облучение, протонное излучение

Proton exposure as a method of modifying the coloring of pale colored jewelry corundums

Akhmetshin E.A., Klimkin I.A.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article considers the result of high-energy radiation exposure to natural pale-colored jewelry corundums (sapphires). Using proton radiation with an energy of 1,32 gigaelectronvolts, in 7,6 seconds it was possible to form new radiation color centers in corundum crystals and change their original pale gray color scheme to blue-green, yellow. The obtained results are both of scientific and practical interest and can be used to create a promising technology for obtaining a new, close to optimal coloring for originally pale-colored jewelry corundums.

Keywords: sapphire, modification, irradiation, proton radiation

Введение

Корунд является уникальным материалом для современной промышленности. Высокая твёрдость позволяет использовать его в качестве абразива, в космической отрасли он практически незаменим из-за своей радиационной устойчивости, а также высоких значений температуры плавления (2050°C), теплоёмкости (711 Дж/(кг·К)) и теплопроводности (34,6 Вт/(м·К)). Во всей современной электронике так или иначе используется корунд – рабочие тела в лазерных установках, процессоры для смартфонов и компьютеров, и пр. Однако корунд может применяться не только в научно-технических целях. Его природные разновидности, обладающие насыщенной окраской и высокой прозрачностью – рубины, синие и фантазийно окрашенные сапфиры, являются драгоценными камнями, и поэтому могут выполнять функции валютных средств, а также предметов эстетики и роскоши [2].

Но, к сожалению, для подобных целей объёмы добычи сортовых ювелирных корундов с каждым годом сокращаются из-за выработки крупных месторождений. Вместе с этим пропорционально возрастает доля бледноокрашенного низкосортного материала [1].

Для решения данной проблемы и, вследствие получения коммерческой прибыли, подобное камнесамоцветное сырьё ещё со времён древности подвергают термообработке. Однако этот способ не всегда эффективен, поскольку бледноокрашенные ювелирные корунды при низком содержании (менее 0,01 масс%) основных хромоформных примесей, таких

как хром, железо или титан, образуют очень мало собственных центров окраски. Поэтому для подобных камней наиболее перспективно применение радиационного воздействия. Оно позволяет улучшить цветовые характеристики и повысить коммерческую ценность бесцветных и бледноокрашенных ювелирных корундов благодаря тому, что формирует в них устойчивые дырочные центры окраски, которые в свою очередь усиливают радиус оптического захвата исходных хромоформных примесей кристаллов. Ещё одним преимуществом данного метода воздействия заключается трудности его диагностирования при геммологической экспертизе [1, 3, 6].

Радиационное воздействие бывает двух видов: волновое и корпускулярное. К первому относятся рентгеновское и гамма-излучение, ко второму – пучки элементарных частиц: электронов, протонов и нейтронов. В данной работе был сделан выбор в пользу именно протонного излучения по причине малой освещённости в научно-технической литературе результатов воздействия этого излучения на корунды [2, 4].

Экспериментальная часть

Для экспериментальной работы было просмотрено около 100 кристаллов ювелирного корунда из различных проявлений, которые не подвергались термической обработке. Из них была сделана выборка, главным критерием которой была наименьшая интенсивность окраски камня. По её итогу было отобрано 16 бледноокрашенных ювелирных корундов (рис. 1 А, Б, В) примерно одинаковой массы и размера.



Рис. 1. Бледноокрашенные ювелирные корунды: А – Приморье, РФ; Б – Ильмены, РФ; В – Мадагаскар;

После отбора образцы были подвергнуты измерениям. Геометрические параметры (длина, ширина, толщина) определялись с помощью штангенциркуля, масса – на геммологических весах «Diamond A03». Оценка цвета бледноокрашенных ювелирных корундов проводилась по системе GIA с применением малого набора эталонов «GIA GemSet». У некоторых образцов была отмечена трещиноватость и отчётливая зональность окраски.

Для последующих спектральных анализов и более наглядного наблюдения за изменениями окраски ювелирных корундов из отобранных кристаллов были изготовлены плоскопараллельные полированные шлифы (рис. 2 А, Б, В) с толщиной около 1 мм, которые также были подвергнуты вышеупомянутым измерениям и оценке цвета.



Рис. 2. (А, Б, В) Полированные шлифы из отобранных корундов

Спектрально-адсорбционный анализ образцов осуществлялся на спектрофотометре UNICO 2800 UV/VIS с использованием диафрагмы ($\phi = 2,5$ мм) в диапазоне 200 – 1100 нм. Обработка данных осуществлялась с помощью программного обеспечения OriginPro 8. Анализ показал, что образцы ювелирных корундов Приморья и Ильмен имеют похожий примесный состав, образующий хромофорные центры, однако значительно различаются по значениям оптической плотности. Об этом говорит совпадение положений пиков поглощения на полученном графике. Мадагаскарские же корунды, согласно проведённому анализу, имеют очень низкие концентрации хромофорных примесей, поэтому пики поглощения их хромофорных центров на графике были плохо различимы.

Протонное облучение ювелирных корундов проходило в ЦКП «Облучательный центр на протонном пучке У-1.5» на ускорительном комплексе

У-70. Энергия излучения составила 1,32 ГэВ, время облучения – 7,6 сек. Величина поглощённой дозы образцами корунда равняется 349,6 кГр. После проведения эксперимента корундовые шлифы в течение полутора месяцев вылёживались для удаления остаточной радиоактивности, а затем были снова подвергнуты спектральному анализу.

В результате протонного облучения у ювелирных корундов значительно изменился цвет (рис. 3 А, Б, В). У отечественных образцов наблюдается усиление исходной синей, сине-зелёной окраски, у мадагаскарских – образование новой жёлто-серой. Отмеченная ранее цветовая зональность сохранилась и стала более выраженной. Оценка приобретённого цвета шлифов проходила с использованием набора эталонов «GIA GemSet».



Рис. 3. (А, Б, В) Изменение цвета корундовых шлифов после протонного облучения

После процедуры оценки цвета был проведён повторный спектрально-адсорбционный анализ с целью выявления причин образования наблюдаемой окраски у облучённых корундовых шлифов (рис 4 А, Б). Он показал, что пики поглощения у отечественных ювелирных корундов (рис. 4 А) после эксперимента стали более выраженными. Это указывает на усиление сине-зелёной составляющей окраски, о котором говорилось ранее. У мадагаскарских же образцов значительно увеличились значения оптической плотности корундов (рис. 4 Б). Это связано с образованием в ходе облучения точечных радиационных дефектов внутри кристаллов. Также после облучения у мадагаскарских корундов стали более выраженными пики хромофорных центров $[\text{Fe}_{\text{VI}}^{2+} \rightarrow \text{Ti}_{\text{VI}}^{4+}]$ и $[\text{V}_{\text{VI}}^{3+}]$, однако появление синего окрашивания у образцов не выявлено.

По итогу было выдвинуто предположение о том, что приобретённая цветовая гамма кристаллов, вероятно, является результатом не только образования дырочных центров окраски $[\text{O}^{\cdot-}]$, как в случае мадагаскарских ювелирных корундов, но и взаимодействия протонного излучения и хромофорных центров кристалла $[\text{Fe}_{\text{VI}}^{2+} \rightarrow \text{Ti}_{\text{VI}}^{4+}]$, $[\text{V}_{\text{VI}}^{3+}]$, $[\text{Fe}_{\text{VI}}^{3+} \rightarrow \text{Fe}_{\text{VI}}^{3+}]$ и $[\text{Fe}_{\text{VI}}^{3+}]$ в случае отечественных.

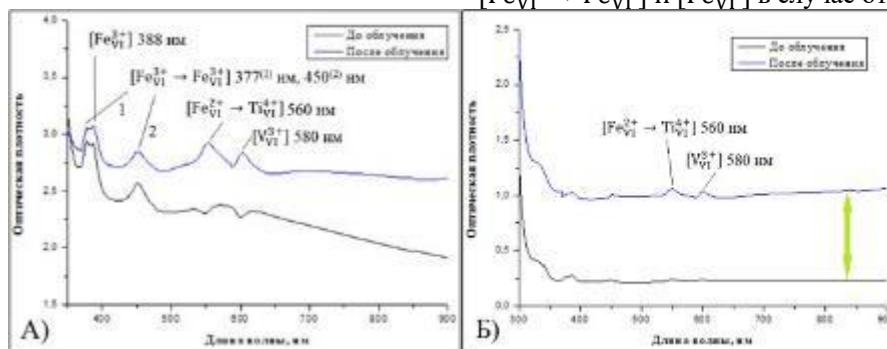


Рис. 4. Примеры спектрально-адсорбционных анализов полированных корундовых шлифов после протонного облучения: А – отечественные; Б – мадагаскарские;

В работе Ахметшина Э.А., Бгашевой Т.В. и Жарикова Е.В. по облучению сапфиров-фенси гамма- и электронным излучениями [5] были продемонстрированы похожие результаты. Согласно им, цветовая гамма практически всех облучённых камней после эксперимента сместилась в жёлтую часть спектра. То же самое произошло и с нашими образцами мадагаскарских корундов. Авторы в своей работе также обращают внимание на механизмы радиационного окрашивания их сапфиров. В случае гамма-облучения наблюдаемый жёлтый цвет связан с образованием в кристаллах дырочных центров окраски $[O^{\cdot-}]$. Такое окрашивание неустойчиво к термическому воздействию. Электронное же облучение, помимо образования дырочных центров окраски $[O^{\cdot-}]$, вероятно также затронуло и валентное состояние хромофорных центров, инициировав переход $[Fe^{2+}]$ в $[Fe^{3+}]$, что в свою очередь дало более стойкое жёлтое окрашивание кристаллов. Этот факт показывает схожесть и многофакторность электронного и протонного воздействий. Однако остаточная радиоактивность у ювелирных корундов, облучённых протонным излучением, значительно выше, чем у облучённых пучком электронов, поэтому они требуют более длительного вылёживания.

Известно, что радиационные центры окраски нестабильны [5]. В связи с этим был проведён эксперимент, который заключался в выдержке облучённых ювелирных корундов в течение 3-х часов под действием искусственного ультрафиолетового света на расстоянии 3-х см от источника света (Hg-лампа, мощность – 125 Вт). Воздействие такого рода эквивалентно 2-м месяцам круглосуточного солнечного света в наших широтах. По его окончании образцы были подвергнуты дополнительному спектральному анализу, результаты которого были сравнены с полученными ранее данными (рис. 5).

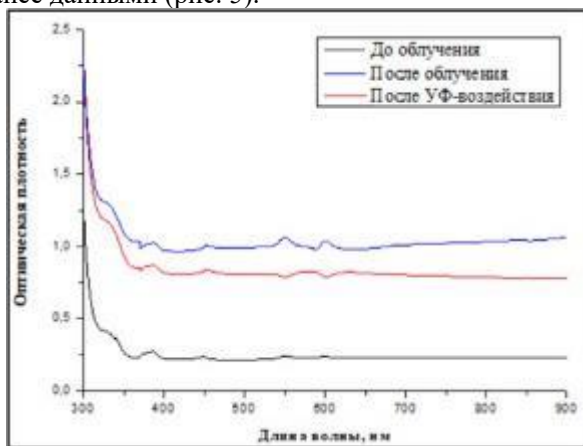


Рис. 5. Пример повторного спектрально-адсорбционного анализа облучённых корундовых шифов

Спектрально-адсорбционный анализ показал незначительное снижение оптической плотности у облучённых образцов. Это может свидетельствовать о селекции точечных радиационных центров окраски внутри кристаллов корунда: потенциально неравновесные разрушаются, тогда как более устойчивые остаются без изменений. Положение и размеры пиков поглощения практически не поменялись.

Заключение

Воздействие пучка протонов энергией 1,32 ГэВ на природные ювелирные корунды в течение 7,6 сек. позволяет не только получить дырочные центры окраски $[O^{\cdot-}]$, но и, вероятно, добиться взаимодействия собственных хромофорных центров кристаллов $[Fe_{VI}^{2+} \rightarrow Ti_{VI}^{4+}]$, $[V_{VI}^{3+}]$, $[Fe_{VI}^{3+} \rightarrow Fe_{VI}^{3+}]$ и $[Fe_{VI}^{3+}]$ с излучением. Несмотря на незначительное ослабление наведённого цвета, вызванного разрушением наиболее неустойчивых дырочных центров окраски, и весьма ограниченной доступности требуемого оборудования, рассмотренный вид радиационного воздействия может быть использован в качестве метода модифицирования цветовых характеристик подобных бледноокрашенных ювелирных корундов.

Список литературы

1. Нассау К. Облагораживание драгоценных камней: Монография. – 2-е изд. – Великобритания: Оксфорд. – 2012. – 252 с.
2. Ахметшин Э. А., Чередниченко А. Г., Сахаров Д. А. Технология облагораживания ювелирных камней и материалов – Москва, 2020. – 99 с.
3. Ахметшин Э. А., Бгашева Т.В. Изменение окраски природных цветных сапфиров методом термообработки. // Научный вестник Московского государственного горного университета. – 2010. – №9. – с. 9-15.
4. Бекман И. Н. Атомная и ядерная физика: радиоактивность и ионизирующие излучения: Учебник для ВУЗов. – 2-е изд. – М.: Юрайт, 2019. – 493 с.
5. Ахметшин Э.А., Бгашева Т.В., Жариков Е.В. Влияние гамма- и электронного облучения на окраску цветных сапфиров. // Сборник статей XIII Всероссийской научно-практической конференции и смотра-конкурса работ студентов и аспирантов (с международным участием) по специальности «Технология художественной обработки материалов». – 2010. – с. 91-96.
6. Dubinsky E. V., Stone-Sundberg J., Emmet J. L. A quantitative description of the causes in corundum. *Gems&Gemology*. – 2020 – 56(1) – P. 2-28.

УДК 679.8/ 66.040.2

Ахметшин Э.А., Купчий К.И., Федосеев Д.Г., Камынин В.А.

Особенности термической обработки природных цирконов

Ахметшин Эдуард Анварович – старший преподаватель кафедры химии и технологии кристаллов; 4966945@mail.ru.

Купчий Ксения Ивановна – студентка 1 курса магистратуры кафедры химии и технологии кристаллов; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, 20.

Федосеев Дмитрий Геннадьевич – к.г.-м.н., научный сотрудник; ФГБУ «Дальневосточный геологический институт ДВО РАН», Россия, Владивосток, 690022, проспект 100 лет Владивостоку, 159.

Камынин Владимир Александрович – начальник отдела сортировки и выдачи драгоценных камней; ФКУ «Гохран России», Россия, Москва, 121170, ул. 1812 года, 14.

Цирконы являются ценным ювелирным кристаллосырьем, основным моментом в оценке которых служат их цветовые характеристики. Среди них преобладают чрезмерно насыщенные темно-красные кристаллы, не подходящие запросам ювелирной промышленности. Наиболее перспективным методом улучшения окраски цирконов показала себя термообработка, где в зависимости от выбранной среды можно получить различные результаты изменения цветовых характеристик. Так, нагрев в диапазоне от 300°C до 1100°C в окислительной среде улучшает красную окраску цирконов, а термообработка при 1100°C в восстановительной среде позволяет получить наиболее востребованную голубую окраску.

Ключевые слова: циркон, ювелирная промышленность, термообработка, облагораживание, опτικο-спектральные характеристики.

Features of heat treatment of natural zircons

Akhmetshin E.A.¹, Kupchiy K.I.¹, Fedoseev D.G.², Kamynin V.A.³

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

²Far Eastern Geological Institute of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation

³Federal State Institution Gokhran of Russia, Moscow, Russian Federation

Zircons are valuable jewelry crystal raw materials, the main point in the evaluation of which are their color characteristics. Overly saturated dark red crystals predominate among them, which are not suitable for the needs of the jewelry industry. Heat treatment has proved to be the most promising method of improving the color of zircons, where, depending on the selected medium, various results of changing color characteristics can be obtained. Thus, heating in the range from 300°C to 1100°C in an oxidizing environment improves the red color of zircons, and heat treatment at 1100°C in a reducing environment allows to obtain the most demanded blue color.

Key words: zircon, jewelry industry, heat treatment, enhancement, optical and spectral characteristics.

Введение

Циркон является важнейшим источником металлического циркония, при этом его чистые крупные кристаллы используются как ценный ювелирный камень. Россия обладает значительными запасами циркона, однако основным ограничением его использования в ювелирной промышленности является отсутствие красиво и «чисто» окрашенных ювелирных разновидей: ярко красного цвета – гиацинта, и наиболее востребованной голубой окраски без различных оттенков. Как правило, циркон обладает чрезмерно темной, темной коричневой, бордовой, коричневатой-красной окраской, избыточная насыщенность которой не позволяет его использовать как ювелирный камень. Наличие интенсивной окраски, ухудшающих оттенков влияет и на удельную стоимость данного самоцвета (рис. 1): так, порядок цен на ярко-красные, оранжево-красные гиацинты на рынке может достигать \$150-200 за карат, в то время как разновидности темных, имеющих коричневую компоненту, цветов в среднем могут иметь стоимость

лишь \$25-50 за карат, тогда как самые темные разновидности не применяются в ювелирной промышленности, а могут использоваться только как рудный минерал. Таким образом, улучшение цветовых характеристик избыточно окрашенных цирконов является актуальной задачей научного и практического значения.

Циркон имеет химическую формулу $ZrSiO_4$ и относится к подклассу островных силикатов с изолированными тетраэдрами $[SiO_4]^{4-}$. Структура состоит из отдельных тетраэдров SiO_4 , между которыми вкраплены атомы Zr таким образом, что каждый атом циркония окружен восемью атомами кислорода [1]. Содержит, как правило, 1–4% гафния (Hf), изоморфно замещающего цирконий в кристаллической решётке, но также может содержать и другие редкоземельные элементы в незначительных количествах [2]. Незначительная примесь актиноидов, в отдельных случаях, приводит к образованию метамиктных разновидей, т.е. циркона с частично стеклоподобной, аморфной структурой. Наличие примесных редкоземельных элементов (Ce, Er, Yb),

ниобия и урана обуславливает все разнообразие окраски природного циркона [3].

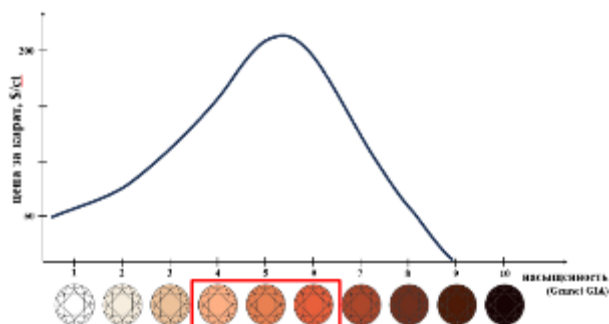


Рис. 1. Зависимость цветовых и стоимостных характеристик циркона по закону оптимума (черная линия показывает цены за карат, красная линия – эталонный цвет)

Ранее была показана возможность изменения цвета циркона методом нагрева [4-6], однако вопрос влияния некоторых условий (параметров) термообработки не был раскрыт. При этом именно среда, создаваемая при рабочей температуре обработки, позволяет получить абсолютно разный результат в окраске циркона.

Авторы выражают благодарность Национальной аналитической сертификационной лаборатории (НАСЛ) высокочистых веществ и материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева за помощь в проведении аналитических (спектральных) исследований.

Экспериментальная часть

Для проведения работ были отобраны преимущественно темные кристаллы циркона: различные коричнево-красные, коричневые и темно-оранжевые разности (рис. 2) Незаметнинского комплексного месторождения (РФ, Приморский край). Методика была следующая: для экспериментов выбирались образцы одинаковые по цвету, густо окрашенные, с чрезмерной насыщенностью. После этого были изготовлены шлифы, для получения статистически значимых результатов кроме плоско-полированных шлифов для спектро-абсорбционного анализа в экспериментах по термообработке использовались также и отдельные кристаллы. Предварительно изучался исходный цвет шлифов и снимались спектры, исследования проводились на спектрофотометре UNICO 2800 (UV/VIS) с диапазоном измерений 190-1100 нм.

Термообработка проводилась в 2 этапа: первая серия экспериментов проводилась до температуры 300°C для того, чтобы разрушить дырочные центры окраски, свойственные для цирконов; вторым этапом нагрев проходил до 1100°C в окислительной и восстановительной средах. Термообработка осуществлялась в электропечи с резистивным нагревателем марки СНОЛ 12/16, обеспечивающей нагрев в диапазоне до 1600°C, с использованием различных окислительных и восстановительных агентов. Для создания окислительной среды термообработка проводилась в среде кислорода (на воздухе), восстановительной – в присутствии СО газа.



Рис. 2. Цирконы (мест. Незаметнинское, Россия) при внешнем (сверху) и в проходящем (снизу) освещении

В сериях экспериментов по термообработке на первом этапе из темных красно-коричневых цирконов были получены красные оптимально окрашенные гиацинты. Следует отметить, что на втором этапе термического нагрева важнейшую роль сыграла среда термообработки: в восстановительной среде окраску можно значительно изменить на голубую, наиболее ценную в ювелирной промышленности; с использованием окислительного агента – уменьшить интенсивность полученной ранее гиацинтовый оттенок (рис. 3).

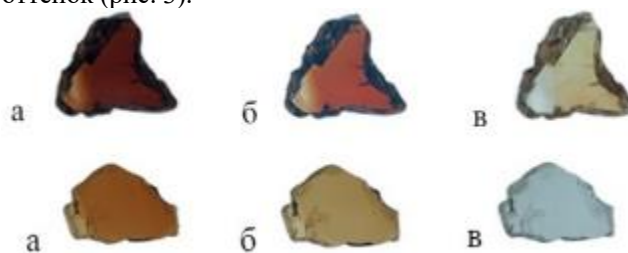


Рис. 3. Демонстрация примеров изменения цветовых характеристик образцов циркона: а- до термообработки; б- после термообработки в окислительной среде при температуре 300°C; в- после последующей термообработки в восстановительной среде при температуре 1100°C (сверху – с использованием окислительного агента, снизу – восстановительного)

Спектро-абсорбционный анализ показал значительное снижение поглощения в видимой области спектра после обеих серий экспериментов (рис. 4а, 5а). После каждой термообработки ранее слабо выраженные пики становятся все менее выраженными, и линия спектра постепенно приобретает сглаженный вид, поглощение значительно снижается.

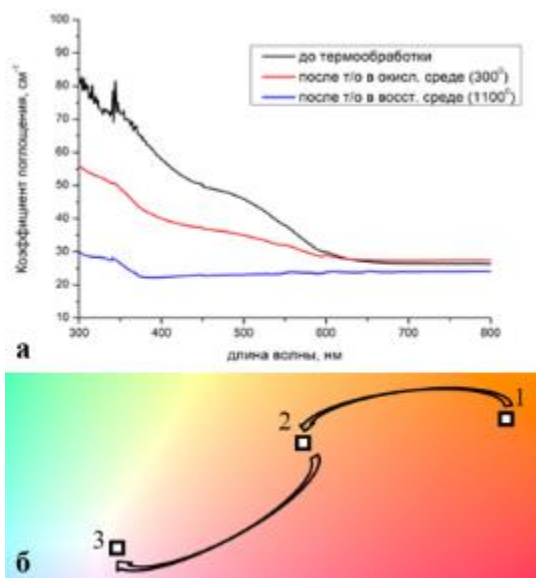


Рис.4. Результаты исследования улучшения цветовых характеристик образца циркона: а - Спектр поглощения циркона до и после термообработок; б – Отображение изменения цветовых координат на СIE поле для того же образца (1- до термообработки; 2- после термообработки в окислительной среде при температуре 300°C; 3- после термообработки в восстановительной среде при температуре 1100°C)

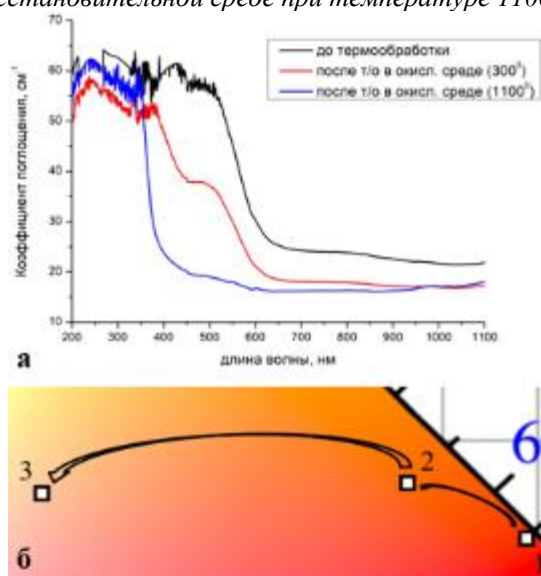


Рис.5. Результаты исследования улучшения цветовых характеристик образца циркона: а - Спектр поглощения циркона до и после термообработок; б – Отображение изменения цветовых координат на СIE поле для того же образца (1- до термообработки; 2- после термообработки в окислительной среде при температуре 300°C; 3- после термообработки в окислительной при температуре 1100°C)

На фрагментах цветовых диаграмм для обоих шлифов можно ясно наблюдать тенденцию изменения окраски – ступенчато, с каждой термообработкой интенсивность окраски цирконов значительно снижается. После нагрева циркона в восстановительной среде координаты постепенно приближаются к голубой области цветового поля (рис.4б). Результаты после двух последовательных

термообработок в окислительной среде демонстрируют изменение насыщенности окраски циркона, без значительного изменения цвета (рис. 5б). В обоих случаях на электронных оптических центрах можно отметить, что сильнее всего поглощение уменьшается в диапазоне 400-600 нм, связанных с примесными элементами Nb, U, Er, с практически полным исчезновением в восстановительной среде пика 520 нм, соответствующему центру окраски U4+ с переходом в U3+.

Заключение

Возможность в улучшении цветовых характеристик циркона Незаментинского месторождения определяется особенностями, связанными с выбранными условиями для проведения процесса термической обработки. Нагрев цирконов в окислительной среде позволяет значительно изменить интенсивность окраски. Можно получать красные цвета контролируемой насыщенности, но для этого требуется ступенчатая термообработка в диапазоне от 300 до 1100°C – такой режим позволит подобрать оптимальные условия для получения ярких фиолетовых окрасок.

Для получения наиболее востребованной голубой окраски термообработку необходимо проводить в восстановительной среде при температуре 1100°C.

Улучшение цветовых характеристик циркона и вариативность изменения его окраски за счет облагораживания разрешает проблему наличия на месторождении низкосортного, темного, избыточно окрашенного сырья, улучшая его цвет и повышая его стоимость. При добыче рудного циркона можно вести селекцию (отбор) кристаллосырья для использования, с учетом возможностей облагораживания, в ювелирной промышленности, тем самым увеличивая доходы горнодобывающих предприятий и всей страны.

Список литературы

1. Брэгг, У.Л., Кларингбулл, Г.Ф. Структура минералов/ У.Л. Брэгг, Г.Ф. Кларинбулл; пер. с англ. В.Б. Александрова, М.Т. Дмитриевой, В.А. Дрица, Н.И. Органовой, С.В. Соболевой; под ред. и с пред. В.А. Франк-Каменецкого. – Москва: МИР, 1967. – 389 с.
2. Платонов, А.Н. Природа окраски самоцветов/А.Н. Платонов, М.Н. Таран, В.С. Балицкий. – М.: Недра, 1984. – 196 с.
3. Бахтин, А.И. Оптическая спектроскопия минералов и руд и ее применение в геологоразведочных работах: монография / А.И. Бахтин, Б.С. Горобец. - Казань: Изд-во Казанского университета, 1992. - 232 с.
4. Thitima Laithummanoon, Wongkokua Wiwat Effect of heat treatment on color of natural zircon // The Journal of KMUTNB. — 2013. — Vol. 23. — № 2. — pp. 262-267.
5. U.G.A.M.P Abewardana, Sanjeewa P.K. Malaviarachchi Change of colour & clarity of sri lankan zircon by heat treatment // Proceedings of the 34th Technical Session of Geological Society of Sri Lanka. — 2018.
6. Huong, Le Geology, Gemmological Properties and Preliminary Heat Treatment of Gem-Quality Zircon from the Central Highlands of Vietnam // The Journal of Gemmology. — 2016. — Vol. 35. — pp. 308-318.

УДК 54.058+543.51

Барканов А.Д., Соломатина В.А., Янцевич И.М., Можевитина Е.Н., Аветисов И.Х.

Металлическая оснастка для получения высокочистых электролюминесцентных материаловБарканов Артем Денисович – младший научный сотрудник; artem_barkanov@bk.ru;

Соломатина Виктория Алексеевна – инженер-исследователь;

ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

Янцевич Иоанна Михайловна – студент;

Можевитина Елена Николаевна – к.х.н., доцент;

Аветисов Игорь Христофорович – д.х.н., профессор;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва.

Данная работа предлагает в качестве альтернативного конструкционного материала оснастки для процесса вакуумной сублимационной очистки полированную нержавеющую сталь с покрытием нитридом титана. Предварительные эксперименты показали принципиальную возможность применения данной разработки для получения высокочистых веществ на примере трис(8-оксихинолята) алюминия (Alq₃). Впервые с помощью металлической оснастки получены образцы высокочистого электролюминесцентного материала, качество которого сопоставимо с результатами сублимационной очистки с использованием классической оснастки из кварцевого стекла.

Ключевые слова: высокочистые материалы, электролюминесцентные материалы, вакуумная сублимация, нитрид титана, ОСИД, трис(8-оксихинолят) алюминия

Metal equipment for producing high-purity electroluminescent materialsBarkanov A.D.¹, Solomatina V.A.¹, Yantsevich I.M.², Mozhevitina E.N.², Avetisov I.Ch.²¹ N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation² D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

This work proposes polished stainless steel coated with titanium nitride as an alternative construction material for tooling for the vacuum sublimation purification process. Preliminary experiments showed the fundamental possibility of using this development to obtain high-purity substances using the example of tris(8-hydroxyquinolate) aluminum (Alq₃). For the first time, using metal equipment, samples of high-purity electroluminescent material were obtained, the quality of which is comparable to the results of sublimation purification using classical quartz glass equipment.

Key words: high-purity materials, electroluminescent materials, vacuum sublimation, titanium nitride, OLED, tris(8-hydroxyquinolate) aluminum

Введение

Современная технология органических светоизлучающих диодов (ОСИД) основана на применении высокочистых электролюминесцентных материалов. На сегодняшний день получение подобных веществ возможно с помощью вакуумной сублимационной очистки, процесс которой связан с использованием дорогостоящей оснастки из кварцевого стекла [1-2]. Однако помимо кварцевого стекла в качестве конструкционных материалов оснастки также запатентованы нержавеющая сталь, тантал, вольфрам, молибден, титан, цирконий, стеклоуглерод, графит, оксид алюминия, нитрид бора, нитрид кремния и фторопласт [3-4]. Вероятно, данные материалы были внесены в список конструкционных вследствие их применения при вакуумном термическом испарении электролюминесцентных материалов, с помощью которого формируются органические светоизлучающие диоды. При этом никаких открытых данных об использовании таких материалов в области вакуумной сублимационной очистки не найдено. Напротив, применение кварцевого стекла для получения высокочистых электролюминесцентных материалов можно отметить в материалах компаний, связанных с очисткой

материалов, необходимых для изготовления ОСИД устройств [5-6]. Многие из них открыто заявляют об использовании труб и оснастки, выполненных из кварцевого стекла.

Применение кварцевого стекла в качестве конструкционного материала для получения высокочистых веществ является классическим решением в данной области, пусть и связано с необходимостью аккуратного обращения с кварцевым стеклом вследствие его хрупкости, а также с его диэлектрическими свойствами. Последний недостаток незаметен во время очистки неорганических веществ в оснастке из кварцевого стекла отчасти из-за их высокой плотности, но при сублимационной очистке органических и металлоорганических соединений с низкой плотностью возникают электростатические явления между оснасткой из кварцевого стекла и выгружаемым очищенным порошком материала. Это приводит к самопроизвольному выбросу очищенного порошка из оснастки, снижая удобство использования оснастки из кварцевого стекла и выход продукта.

Экспериментальная часть

В качестве альтернативы кварцевому стеклу может выступать инертный ко многим веществам нитрид титана (TiN). Однако сам по себе данный материал

редко применяется в качестве конструкционного, чаще всего TiN наносится на инструмент или изделия в качестве упрочняющего покрытия. Таким образом, в данной работе была разработана и изготовлена металлическая оснастка из полированной нержавеющей стали, которая затем была покрыта тонким слоем нитрида титана с помощью катодно-дугового осаждения. Изготовленная оснастка далее применялась в процессе вакуумной сублимационной очистки.

Для проведения сравнительного анализа качества очищенных материалов и удобства использования оснастки из кварцевого стекла и полированной нержавеющей стали с покрытием нитридом титана были проведены эксперименты по вакуумной сублимационной очистке трис(8-оксихинолята) алюминия. В рамках данных экспериментов был использован синтезированный Alq_3 одной партии, а также оснастка с одинаковым внешним диаметром 20 мм и равный температурный режим сублимации во

избежание внесения дополнительных факторов, влияющих на сравнение двух исполнений оснастки.

Сублимационная очистка с использованием оснастки из кварцевого стекла (рис. 1) показала следующие результаты: сублимированный препарат Alq_3 занимал небольшую площадь внутри оснастки, при этом извлечение очищенного порошка из оснастки сопровождается притягиванием частиц трис(8-оксихинолята) алюминия к диэлектрической поверхности оснастки из кварцевого стекла. Описанное явление привело к снижению выхода очищенного материала, который равен 55%.

Использование оснастки из полированной нержавеющей стали с покрытием нитридом титана показало лучшие результаты по удобству извлечения и конечному выходу очищенного продукта (рис. 2). Выход очищенного Alq_3 в данном случае составил 85%, при этом порошок извлекался легко и без усилий, не притягиваясь к стенкам металлической оснастки.



Рис. 1. Сублимированный препарат трис(8-оксихинолята) алюминия на оснастке из кварцевого стекла: до процесса извлечения из оснастки (слева) и после извлечения (справа)

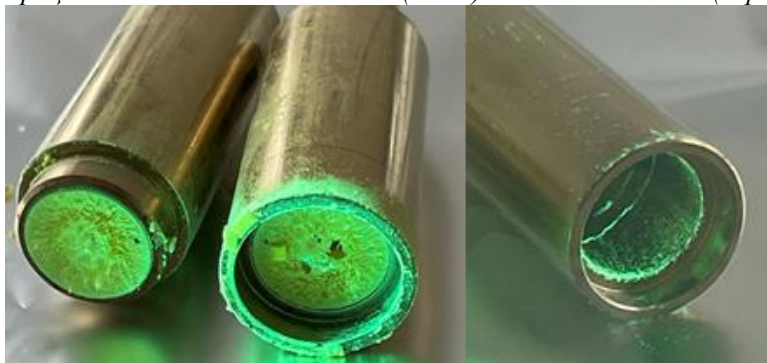


Рис. 2. Сублимированный препарат трис(8-оксихинолята) алюминия на оснастке из полированной нержавеющей стали с покрытием нитридом титана: до процесса извлечения из оснастки (слева) и после извлечения (справа) при УФ освещении

Полученные в результате сублимационной очистки образцы трис(8-оксихинолята) алюминия были исследованы на предмет их примесной чистоты методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой по 65 примесным элементам. По результатам анализов установлено, что очищенный с применением оснастки из кварцевого стекла (К) Alq_3 обладает примесной чистотой не менее 99,998 мас.%, в то время как извлеченный из металлической оснастки (М) препарат обладает чистотой не менее 99,995 мас.% (рис. 3). Отсутствующие на рис. 3 концентрации примесных элементов означают, что экспериментально измеренные концентрации ниже предела определения данных элементов, также опущены значения концентраций ниже уровня 10^{-8}

мас.%. По результатам анализа стоит отметить увеличение концентрации титана (Ti), хрома (Cr), никеля (Ni) и цинка (Zn) в препаратах, извлеченных из металлической оснастки. Вероятно, увеличение концентрации данных элементов связано с загрязнением, полученными в ходе изготовления оснастки, которая затем была недостаточно отмыта вследствие недостаточных данных по процедуре финишной помывки металлической оснастки перед процессом вакуумной сублимации. Находящиеся примерно на одном уровне концентрации кремния (Si) во всех образцах говорят о том, что сублимационная очистка практически не избавляет препарат от примесей данного элемента, что требует изменения методики синтеза трис(8-оксихинолята) алюминия с

целью снижения содержания кремния в исходном препарате.

Общие результаты по оценке эффективности оснасток из кварцевого стекла и из полированной

нержавеющей стали с покрытием нитридом титана приведены в табл. 1.

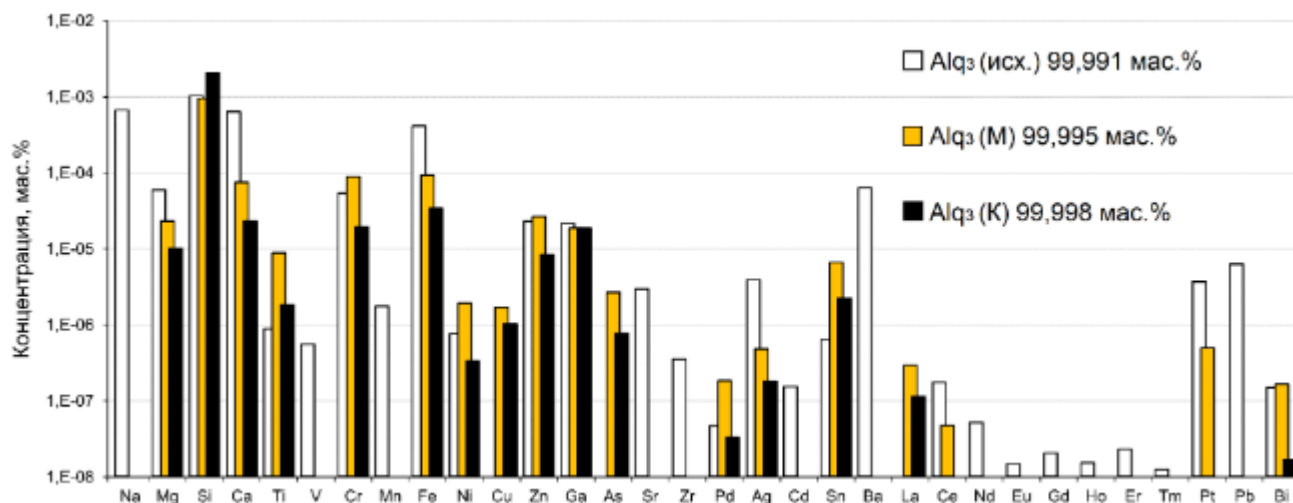


Рис. 3. Результаты примесного анализа образцов Alq₃: исходный порошок (исх.), очищенный с использованием металлической (М) и кварцевой (К) оснастки

Таблица 1. Оценка эффективности оснастки для вакуумной сублимации Alq₃

Материал оснастки	Статический заряд	Механическая прочность	Примесная чистота Alq ₃ , мас.%	Выход сублимации, %
Кварцевое стекло	наличие	отсутствие	не менее 99,998	55
Полированная нержавеющая сталь с покрытием нитридом титана	отсутствие	наличие	не менее 99,995	85

Заключение

В результате работы изготовлена экспериментальная оснастка из полированной нержавеющей стали с покрытием нитридом титана для проведения процессов вакуумной сублимационной очистки. Экспериментально доказана работоспособность изготовленной оснастки, при этом впервые с помощью металлической оснастки получены образцы высокочистого электролюминесцентного материала – трис(8-оксихинолята) алюминия. Полученные образцы находятся на схожем уровне примесной чистоты относительно тех, что были извлечены из кварцевой оснастки (99,995 мас.% против 99,998 мас.%), однако увеличение выхода и удобства извлечения очищенного продукта из металлической оснастки позволяет рассмотреть данную металлическую оснастку в качестве конкурентоспособной альтернативы кварцевому стеклу. Проведенные в будущем исследования по параметрам финишной мойки оснастки из полированной нержавеющей стали с покрытием нитридом титана позволят вплотную приблизиться по показателям качества очищенных препаратов к классической оснастке из кварцевого стекла. Исследования в данной области в перспективе обеспечат снижение стоимости высокочистых электролюминесцентных материалов за счет изготовления прочной и долговечной оснастки, отличающейся низкой ценой изготовления относительно кварцевого стекла высокого качества.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта FFZZ-2022-0012.

Список литературы

1. Patent № 11090577 United States, IPC B01D7/02, B01D1/14, B01D7/00. Purification method and purification apparatus: № 16/090,914; Mar. 30, 2017; pub.date: Aug. 17, 2021 / Kawakami [et al.]. – URL: <https://patents.google.com/patent/US11090577B2/en>.
2. Patent № 110115853 China, IPC B01D7/00. Efficient micromolecular material sublimation purification inner tube and device: № 201910287645.0; Apr. 11, 2019; pub.date: Aug. 20, 2021 / Huang [et al.]. – URL: <https://patents.google.com/patent/CN110115853B/en>.
3. Patent № 2005313069 Japan, IPC B01D7/00, C07C7/00, C07C15/60. Sublimation/purification apparatus and subliming/purifying method: № P2004-133431; Apr. 28, 2004; pub.date: Nov. 10, 2005 / Sugimoto [et al.]. – URL: <https://patents.google.com/patent/JP2005313069A/en>.
4. Patent № 109257928 China, IPC B01D7/00, B01D7/02, C07B63/00. Organic material refining device: № 201880000927.1; May 08, 2018; pub.date: Jan. 01, 2019 / Haga [et al.]. – URL: <https://patents.google.com/patent/CN109257928A/en>.
5. OLED Material purification: сайт. – URL: <http://www.lab-heatingfurnace.com/OLED> Material purification (дата обращения: 25.05.2024).
6. Vacuum Sublimation Equipment Overview: сайт. – URL: <http://www.zwt.co.kr/eng/vacuum-sublimation-equipment-overview> (дата обращения: 30.05.2024).

УДК 548.33:544.022.4

Борисова Е.С., Данилов В.П., Шукшин В.Е., Петрова О.Б., Стрекалов П.В., Рунина К.И.,
Маякова М.Н.

Исследование структуры и оптических свойств твердых растворов системы $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$

Борисова Екатерина Сергеевна – студентка 1-ого курса магистратуры кафедры химии и технологии кристаллов, факультет ТНВиВМ; eks.borisova@yandex.ru;

Данилов Владислав Павлович – аспирант кафедры химии и технологии кристаллов;

Петрова Ольга Борисовна – д.х.н., профессор кафедры химии и технологии кристаллов;

Стрекалов Павел Викторович – м.н.с., аспирант кафедры химии и технологии кристаллов;

Рунина Кристина Игоревна – к.х.н., м.н.с. кафедры химии и технологии кристаллов.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Шукшин Владислав Евгеньевич – к.ф.-м.н., заведующий Лабораторией спектроскопии кристаллов и стекол;

Маякова Мария Николаевна – к.х.н., н.с. Лаборатории спектроскопии кристаллов и стекол;

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,

Россия, Москва, 119991 ГСП-1, ул. Вавилова, д. 38.

В статье были исследованы методами РФА фазовые составы образцов $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ с содержанием Sc^{3+} – 1, 3, 5, 8, и 15 мол.%, полученных методом соосаждения из водных растворов и термообработанных при 500, 750 и 1200 °С. С помощью коэффициента асимметрии для этих образцов была оценена симметричность кристаллографического окружения иона Eu^{3+} .

Ключевые слова: диоксид циркония, оксид скандия, стабилизация фаз, фазовые диаграммы, люминесценция, фазовый состав.

Investigation of the structure and optical properties of solid solutions of the $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ system

Borisova E.S.¹, Danilov V.P.¹, Shukshin V.E.², Petrova O.B.¹, Strekalov V.P.¹, Runina K.I.¹, Mayakova M.N.²

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

² Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow, Russian Federation

In the article were investigated the phase compositions of $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ samples with Sc^{3+} content 1, 3, 5, 8, and 15 mol.% by X-ray diffraction obtained by co-precipitation and heat-treated at 500, 750 and 1200 °C. The symmetry of the crystallographic environment of the Eu^{3+} ion was estimated using the asymmetry coefficient for these samples.

Key words: zirconium dioxide, scandium oxide, phase stabilization, phase diagrams, luminescence, phase composition.

Введение

В настоящее время в связи с высоким потреблением электроэнергии в мире и значительным истощением традиционных энергетических ресурсов существует острая необходимость в разработке альтернативных источников электроэнергии. К примерам таких источников можно отнести энергосистемы, состоящие из твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), которые являются одними из наиболее экологически чистых источником электроэнергии с высоким КПД преобразования [1].

ТОТЭ состоят из твердого электролита, который представляет собой проводящий ионы кислорода керамический материал, для создания которого наиболее часто используется твердые растворы на основе диоксида циркония (ZrO_2), обладающие высокими значениями прочности, высокой собственной ионной проводимостью и стабильностью фазового состава в окислительной и восстановительной атмосферах [2]. Рабочий диапазон температур для ТОТЭ на основе диоксида циркония составляет порядка 700–1000 °С, однако при данных температурах в чистом ZrO_2 и некоторых твердых растворах на его основе возможно полиморфное превращение из моноклинной фазы в тетрагональную, которое может привести к

разрушению деталей из диоксида циркония, так как сопровождается существенным изменением объема материала [3]. Помимо этого, наиболее высокие значения ионной проводимости диоксида циркония наблюдаются в твердых растворах, в которых стабилизированы высокотемпературные кубическая и тетрагональная модификации. Поэтому существует необходимость стабилизации кристаллической структуры диоксида циркония с целью исключения фазовых переходов и получения стабильных в нужном температурном интервале кубической и тетрагональных фаз твердых растворов на основе ZrO_2 .

Стабилизация диоксида циркония осуществляется, как правило, посредством легирования металлами, имеющими валентность ниже, чем у Zr^{4+} , что, в свою очередь, приводит к образованию в диоксиде циркония кислородных вакансий, способствующих возникновению носителей тока O^{2-} и ионной проводимости в материалах на основе ZrO_2 [4]. Среди всех прочих легирующих добавок для диоксида циркония наибольший интерес вызывает оксид скандия (Sc_2O_3). Применение Sc_2O_3 в качестве стабилизирующего компонента позволяет получать наиболее высокую ионную проводимость среди других оксидных

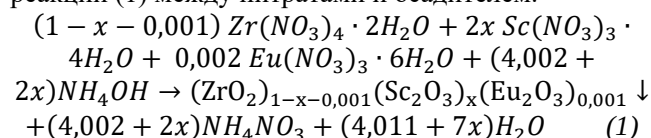
добавок, что связано с близостью ионных радиусов скандия и циркония [5].

В настоящее время существует достаточно много работ по изучению фазового состава образцов диоксида циркония, стабилизированного скандием [6-9]. Однако, фазовые диаграммы, полученные в различных работах, имеют существенные отличия в определении границ существования тех или иных фаз. Это связано с наличием в системе ZrO_2 - Sc_2O_3 метастабильных фаз, которые приводят к зависимости фазового состава от способа получения материала. Поэтому работа по исследованию фазовых равновесий в системе ZrO_2 - Sc_2O_3 играет важную роль в создании экологически безопасных и эффективных энергетических источников.

Экспериментальная часть

Синтез образцов номинального состава $(ZrO_2)_{1-x-0,001}(Sc_2O_3)_x(Eu_2O_3)_{0,001}$, где $x = 1, 3, 5, 8$ и 15 мол. %, осуществлялся методом соосаждения из водных растворов. В качестве исходных реактивов для маточного раствора использовались: $Zr(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ (ОС.Ч), $Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ (ОС.Ч.) и $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ОС.Ч.), в качестве осадителя выступал раствор аммиака (ОС.Ч.). Ион Eu^{3+} использовался в качестве спектроскопического зонда.

Исходные реактивы предварительно растворяли в бидистиллированной воде для получения растворов с концентрациями нитратов $0,1$ М. После этого растворы нитратов смешивали в общей емкости, и при постоянном перемешивании магнитной мешалкой постепенно приливали раствор аммиака концентрацией 1 М. Процесс осаждения проводился с постоянным контролем pH, который по окончании процесса должен был быть больше 9 , что подтверждало полное протекание химической реакции (1) между нитратами и осадителем.



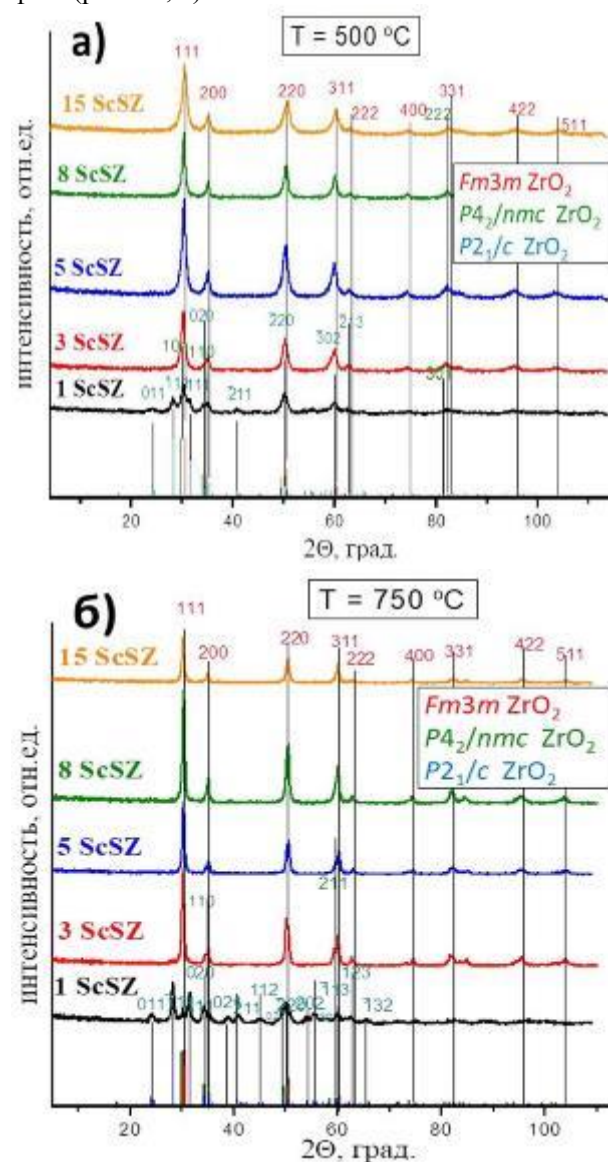
Полученный белый осадок отстаивался, а после промывался бидистиллированной водой до отрицательной реакции нитрат ионов на дифениламин. Промытый осадок высушивался и измельчался до порошкообразного состояния, а после подвергался термообработке в течение 5 часов при $500, 750$ и 1200 °C в муфельных печах.

Полученные образцы в дальнейшем будут обозначены в виде, принятом в [10], а именно по содержанию Sc_2O_3 – $1ScSZ, 3ScSZ, 5ScSZ, 8ScSZ$ и $15ScSZ$, что означает стабилизированный Sc диоксид циркония в соответствующей концентрации.

Для исследования фазового состава образцов применялись методы рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограммы образцов получали на дифрактометре Equinox 2000 (Inel Corp. France) (CuK_α -излучение, $\lambda = 1,54060$ Å) в диапазоне углов 2θ от 20° до 110° при шаге сканирования $0,01^\circ$ и экспозиции 2 с / шаг. Данные накапливались и обрабатывались с помощью программ EVA и TOPAS.

Исследование центросимметричности окружения иона Eu^{3+} проводилось с помощью спектров люминесценции образцов. Спектры были получены на спектрофотометрическом комплексе Fluorolog 3D (Horiba Jobin Yvon). Измерение ФЛ порошков происходило в диапазоне длин волн от 375 до 725 нм с шагом $0,1$ нм при возбуждении 370 нм. Съемку проводили при комнатной температуре. Обработка ФЛ спектров проводилась в программе OriginPro 8 SR4 (OriginLab Corp., США). По полученным спектрам рассчитывался коэффициент асимметрии.

Образцы диоксида циркония, стабилизированные $1-5$ мол. % Sc_2O_3 представляют собой смесь двух фаз – моноклинной ($P2_1/c$) и тетрагональной ($P4_2/nmc$). При этом можно заметить, что с увеличением концентрации оксида скандия в образцах начинает преобладать тетрагональная фаза (рис.1). В то же время, при повышении температуры термообработки с 500 °C до 750 и 1200 °C наблюдается увеличение количества пиков, соответствующих моноклинной фазе (рис.1.б, в).



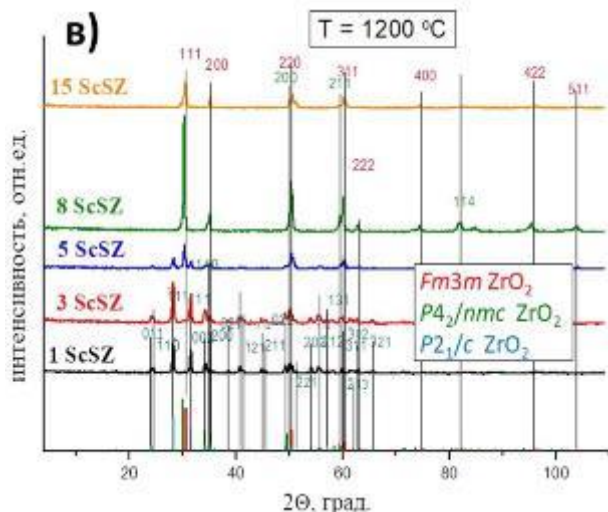


Рис. 1. Рентгенограммы образцов порошков состава $x\text{ScSZ}$, осажденных из растворов нитратов с последующей термообработкой при а) 500 °C; б) 750 °C и в) 1200 °C.

В образцах диоксида циркония, стабилизированных 8–15 мол. % Sc_2O_3 , в основном были идентифицированы пики, соответствующие кубической ($Fm\bar{3}m$) или тетрагональной фазе ZrO_2 . Рентгенограммы этих фаз очень близки и в области средних углов 2θ практически не различаются. Между тем в порошке с номинальным составом 15ScSZ, термообработанного при 1200 °C, наблюдалось расщепление пиков (рис.1.в), что говорит о появлении второй фазы, которая, согласно работам [10], может представлять собой ромбоэдрическую фазу ZrO_2 .

Центросимметричность окружения иона Eu^{3+} оценивалась через коэффициент асимметрии, который зависит от отношения интенсивностей переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (MD магнитный дипольный) и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (ED электронный дипольный) (2).

$$R_{21} = \frac{I_{ED}({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)}{I_{MD}({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)} \quad (2)$$

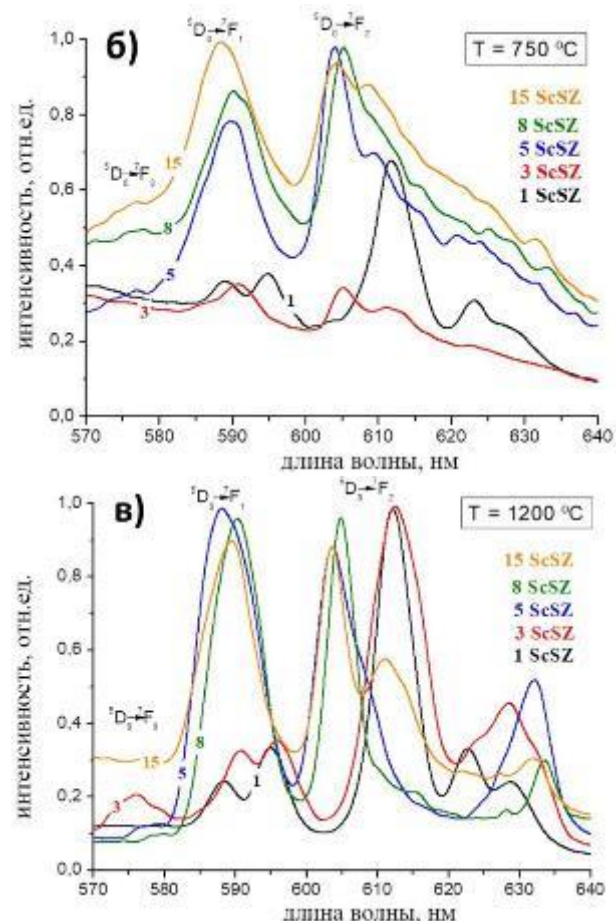
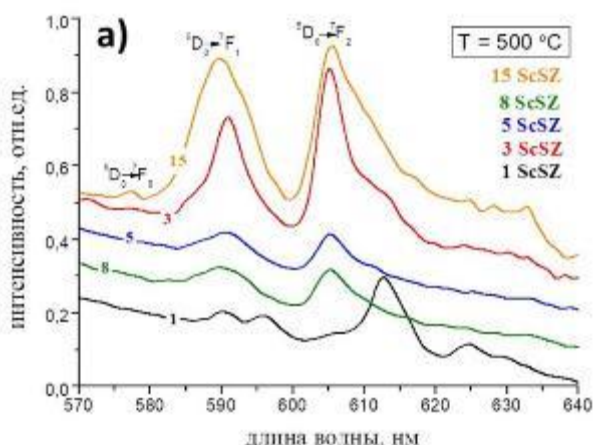


Рис. 2. Спектры люминесценции образцов порошков $x\text{ScSZ}$, осажденных из растворов нитратов с последующей термообработкой при а) 500 °C; б) 750 °C и в) 1200 °C.

В случае симметричного кристаллографического окружения Eu^{3+} более интенсивным является магнитный дипольный переход, тогда как в несимметричном окружении – электронный дипольный переход. Таким образом, чем больше величина R_{21} , тем менее симметрично окружение Eu^{3+} в данной матрице [11] (рис.2).

Увеличение температуры термообработки с 500 до 1200 °C образцов твердых растворов при маленьких концентрациях стабилизирующей добавки (1–3 мол. %) приводит к увеличению интенсивности перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (рис.2), что говорит о снижении симметрии окружения иона европия. В то же время с повышением концентрации Sc^{3+} происходит снижение интенсивности электронных дипольных переходов и, соответственно, образование более симметричного окружения Eu^{3+} . Так в образце состава $(\text{ZrO}_2)_{0,949}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,05}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0,001}$, термообработанного при 1200 °C, наблюдается наименьшее значение коэффициента асимметрии (табл.1).

Таблица 1. Значения коэффициента асимметрии для образцов системы ZrO_2 - Sc_2O_3 - Eu_2O_3

Номинальный состав	$R_{21} = \frac{I_{ED}(^5D_0 \rightarrow ^5F_2)}{I_{MD}(^5D_0 \rightarrow ^5F_1)}$		
	Термообработка		
	500°C	750°C	1200°C
$(ZrO_2)_{0,989}(Sc_2O_3)_{0,01}(Eu_2O_3)_{0,001}$	1,35	1,89	4,00
$(ZrO_2)_{0,969}(Sc_2O_3)_{0,03}(Eu_2O_3)_{0,001}$	1,24	0,97	3,09
$(ZrO_2)_{0,949}(Sc_2O_3)_{0,05}(Eu_2O_3)_{0,001}$	1,00	1,26	0,90
$(ZrO_2)_{0,919}(Sc_2O_3)_{0,08}(Eu_2O_3)_{0,001}$	0,97	1,14	1,00
$(ZrO_2)_{0,849}(Sc_2O_3)_{0,15}(Eu_2O_3)_{0,001}$	1,04	0,94	0,98

Заключение

С помощью методов рентгенофазового анализа и спектров люминесценции были исследованы фазовые равновесия и кристаллографическое окружение иона Eu^{3+} в системе ZrO_2 - Sc_2O_3 для порошков, полученных методом соосаждения. Было выявлено, что в пределах концентраций стабилизирующей добавки 1–5 мол. % существуют две фазы ZrO_2 – моноклинная и тетрагональная, при этом с увеличением содержания Sc^{3+} в образцах растет доля тетрагональной фазы, а при увеличении температуры термообработки растет доля моноклинной фазы. Подобная зависимость наблюдается также и для симметричности окружения иона Eu^{3+} - в образцах, содержащих 1–3 мол. % Sc^{3+} с ростом концентрации легирующей добавки наблюдается повышение симметричности, а с ростом температуры снижение. Выше 8 мол. % скандия образцы кристаллизуются в основном в кубической и тетрагональной фазах, исключением является образец, легированный 15 мол. % Sc^{3+} и термообработанный при 1200°C, в нем наблюдаются пики характерные для ромбоэдрической фазы.

Список литературы

1. Десятов А.В., Курбатов А.Ю., Аверина Ю.М., Болдырев В.С. Твердооксидные топливные элементы: энергия будущего // Химическая промышленность сегодня. 2019. № 3. С. 20–24.
2. Заводинский В.Г. О механизме ионной проводимости в стабилизированном кубическом диоксиде циркония // Физика твердого тела. 2004. Т.46. №3. С. 441–445.
3. Федоров П.П., Яроцкая Е.Г. Диоксид циркония. Обзор // Конденсированные среды и межфазные границы. 2021. Т. 23. № 2. С. 169–187.
4. Ahamer C., Opitz A. K., Rupp G. M., Fleig J. Revisiting the Temperature Dependent Ionic

Conductivity of Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) // Journal of The Electrochemical Society. 2017. V.164. № 7. P. 790-803.

5. Ахунова Д.Р., Попова Н.А., Лукин Е.С., Пашков О.Д., Кучеряев К.А. Композиционная керамика на основе диоксида циркония для твердооксидных топливных элементов (обзор) // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т.36. № 3. С. 13–15.

6. Федоров П. П., Чернова Е. В. Фазовые диаграммы систем диоксида циркония с оксидами иттрия и скандия // Конденсированные среды и межфазные границы. 2023. Т.25. № 2. С. 257–267.

7. Ruh R., Garrett H.J., Domagala R.F., Palet V.A. The system Zirconia-Scandia // Journal of The American Ceramic Society. 2006. V.60. № 9-10. P. 399-403.

8. Sheu T.S., Xu J., Tien T.Y. Phase relationships in the ZrO_2 - Sc_2O_3 and ZrO_2 - In_2O_3 systems // Journal of the American Ceramic Society. 1993. V.76. № 8. P. 2027–2032.

9. Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application // Solid State Ionics. 1996. V. 86-88. № 19. P. 1131–1149

10. Borik M.A., Bredikhin S.I., Kulebyakin A.V., et al. Melt growth, structure and properties of $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$ solid solution crystals ($x=0.035$ – 0.11) // Journal of Crystal Growth. 2016. V. 443. P. 54–60.

11. Колесников И.Е. Исследование люминесцентных свойств оксидных нанокристаллических порошков, легированных ионами европия [Текст] : дис. ... канд. физ.-мат. Наук : 01.04.05 / Колесников Илья Евгеньевич; Санкт-Петербургский Государственный Университет. – Санкт-Петербург, 2015. – 134 с.

УДК 54.543.4; 54.544.022.6; 66. 666.1.001.5

Василенкова А.М., Бутенков Д.А., Петрова О.Б.

Исследование структуры оксохлоридных свинцово-теллуридных стёкол методом комбинационного рассеяния света

Василенкова Анна Михайловна – студент кафедры химии и технологии кристаллов, aynalisav@gmail.com;

Бутенков Дмитрий Андреевич – аспирант кафедры химии и технологии кристаллов;

Петрова Ольга Борисовна – д.х.н., профессор кафедры химии и технологии кристаллов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье изучена структура стекол в системе $PbCl_2$ - TeO_2 методом комбинационного рассеяния света. Выявлено, что увеличение содержания хлорида свинца в составе сильно влияет на структуру сетки стекла. Происходит деполимеризация стеклянной сетки с замещением группировок TeO_4 на TeO_3 и уменьшение количества мостиковых связей $O-Te-O$.

Ключевые слова: теллуридные стекла, оксид теллура, хлорид свинца, структура сетки, комбинационное рассеяние света.

Investigation of the structure of oxochloride lead-tellurite glasses by Raman spectra.

Vasilenkova A.M., Butenkov D.A., Petrova O.B.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation.

In the article the structure of glasses in the system $PbCl_2$ - TeO_2 by Raman spectroscopy is studied. It is revealed that the increase of lead chloride content in the composition strongly affects the structure of the glass mesh. Depolymerization of the glass mesh with substitution of TeO_4 groupings by TeO_3 and a decrease in the number of $O-Te-O$ bridging bonds occurs.

Key words: tellurite glasses, tellurium oxide, lead chloride, mesh structure, Raman spectroscopy.

Введение

В последние годы стекла на основе системы $PbCl_2$ - TeO_2 привлекают значительное внимание для применений в фотоники. Они отличаются широким диапазоном инфракрасного пропускания, небольшой энергией фононов и высокой химической стойкостью, что делает их перспективными материалами для оптических и оптоэлектронных устройств [1]. Однако их структура нуждается в уточнении, так как ранее в литературных данных сообщалось об исследованиях спектров комбинационного рассеяния только в диапазоне от 250 см^{-1} . Следовательно, более детальное изучение структуры теллуридных стекол важно для дальнейших исследований, а также практических применений.

Экспериментальная часть

В данном исследовании были изготовлены оксохлоридные стекла с общей формулой $xPbCl_2$ -(100-x) TeO_2 , где x составлял от 10 до 50 мол. %. В качестве исходных материалов использовались высокочистые реактивы (99,999 мас.%). Стекла синтезировались с использованием стандартного метода закалки расплава. Шихта массой 20 граммов плавилась в муфельной печи при температуре 800°C в течение 30 минут. Плавление проводилось в корундовых тиглях с крышками для минимизации потерь компонентов во время синтеза. Расплав разливался в стальные формы. Качественные стекла были получены с номинальным содержанием хлорида свинца до 50 мол.%. Для дальнейших измерений стекла перемалывались в порошок.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) снимали на спектрометре Vertex 70 с модулем комбинационного рассеяния RAM II с диапазоном измерений $3500-0\text{ см}^{-1}$ (Bruker, Berlin, Germany),

оснащенным стандартным лазерным возбуждением с неодимовым лазером 1064 нм для максимального подавления флуоресценции. Мощность лазера составляла 50 мВт, для каждого образца производили 200 сканирований.

На рис. 1 представлены спектры КРС стёкол в диапазоне $0-1000\text{ см}^{-1}$. На нём мы наблюдаем несколько интенсивных полос, соответствующих колебаниям структурных единиц сетки стекла. Интерпретации полос спектров КРС даны в табл. 1. В спектроскопии комбинационного рассеяния света волновые числа короче 400 см^{-1} обычно приписываются колебательным модам, связанным с атомами тяжелых металлов [1]. Так же в этом диапазоне располагаются частоты галогенидных соединений с преимущественно ионным характером связей [2, 3].

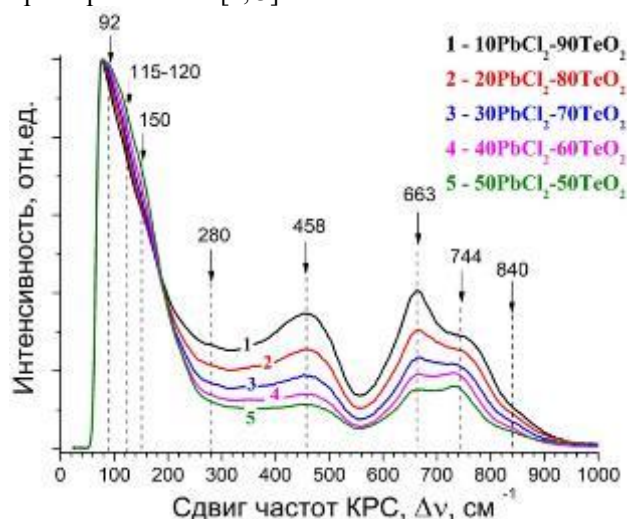


Рис. 1. Спектры КРС стёкол системы $PbCl_2$ - TeO_2 в диапазоне $0-1000\text{ см}^{-1}$

Уширенный пик 50-250 см^{-1} (рис.2), состоит из наложения бозонного пика и колебаний различных группировок, содержащих связи Pb-Cl [6, 10]. Для удобства мы выделили низкочастотную область спектра в отдельный рисунок 2. Как видно из рисунков 1 и 2, интенсивность полос около 115 и 150 см^{-1} , относящихся к связям Pb-Cl, сильно возрастает при введении хлорида свинца в состав стёкол. Возрастает и полоса около 92 см^{-1} , но в меньшей степени. Наблюдаемые изменения свидетельствуют о значительной роли хлорида свинца в построении стеклянной сетки [1, 6].

Слабоинтенсивная полоса с максимумом около 280 см^{-1} указывает на существование в сетке некоторого количества полиэдрических единиц PbO_4 [6]. Они были приписаны колебаниям этих единиц в кристаллах PbO с орторомбической симметрией [15]. Уменьшение и исчезновение полосы 280 см^{-1} при введении PbCl_2 указывает на разрушение тетраэдров PbO_4 в сетке. В других источниках полоса около 280 см^{-1} приписывается к связям Pb-O-Te [12].

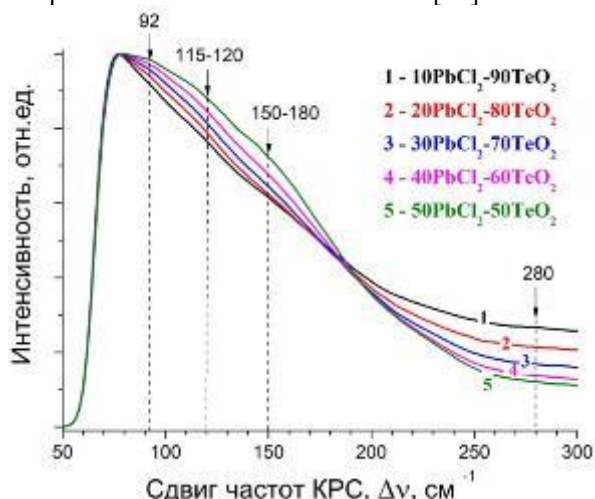


Рис. 2. Спектры КРС стёкол системы $\text{PbCl}_2\text{-TeO}_2$ в диапазоне 50-300 см^{-1}

В высокочастотной области спектра 300-1000 см^{-1} зарегистрированы несколько полос, относящиеся к колебаниям структурных группировок, содержащих связи Te-O. Все они систематически убывают при введении PbCl_2 в состав стёкол, что говорит о сокращении кислородной подсетки стекла. Особое внимание стоит обратить на полосы с максимумами около 663 и 744 см^{-1} , относящиеся к колебаниям группировок TeO_4 и TeO_3 (TeO_{3+1}) соответственно. Известно, что в структурных единицах TeO_4 имеется связь Te-O-Te, с мостиковым атомом кислорода,

соединяющим два атома теллура [8]. Структурные группировки TeO_3 (TeO_{3+1}) состоят из связей Te-O, без мостиковых атомов кислорода. По количеству группировок TeO_4 можно судить о количестве мостиковых атомов кислорода в сетке стекла в целом [9]. При введении хлорида свинца в состав стёкол происходит изменение соотношения этих полос между собой. До 30 мол. % PbCl_2 полоса с максимумом 663 доминирует над полосой с максимумом 744 см^{-1} , что говорит в большем количестве группировок TeO_4 в сетке стекла. Однако при введении более 30 мол. % хлорида свинца картина меняется, и доминирует уже полоса около 744 см^{-1} . Значит, группировки TeO_3 (TeO_{3+1}) начинают количественно превалировать над TeO_4 . При введении хлорида свинца количество мостиковых кислородов сокращается, стеклянная сеть становится более деполимеризованной. Подобное изменение спектров КРС наблюдалось и другими авторами при модифицировании теллуридных стёкол ZnO [17], BaF_2 [10, 18], Li_2O [16], PbO [12] и PbF_2 [11]. В работах [7, 11] авторы подробно рассуждают о механизме деполимеризации сетки теллуридных стёкол при введении галогенидов свинца. Так, при замещении TeO_2 на PbF_2 происходит разрыв двух мостиковых атомов кислорода (ВО) в группировках TeO_4 . В результате разрыва связи образуются две группы из $[\text{TeO}_{3+1}]$ -агрегатов и две другие из $\text{TeO}_{3/2}\text{F}$. Отрицательный заряд на $[\text{TeO}_{3+1}]$ -агрегатах компенсируется одним из зарядов иона Pb^{2+} , образуя $\text{Pb}^{2+}_{1/2}[\text{TeO}_{3+1}]$ -агрегаты [11]. Мы предполагаем, что в исследуемой системе $\text{PbCl}_2\text{-TeO}_2$ реализуется похожий механизм, но с важными отличиями. Ион хлора намного крупнее, чем ион фтора (1,81 Å и 1,36 Å соответственно), и обладает гораздо меньшей электроотрицательностью (3,98 и 3,16 соответственно) [19]. В силу этих причин хлор склонен занимать интерстициальные позиции (в междоузлиях сетки), в отличие от фтора [6, 19]. Поэтому образование структурных единиц типа $\text{TeO}_{3/2}\text{Cl}$ затруднено. В пользу этой теории говорит отсутствие в спектрах КРС полос около 350 и 375 см^{-1} , характерных для связей Te-Cl [13, 14]. При замещении TeO_2 на PbCl_2 разрывается мостиковый атом кислорода в единицах TeO_4 с образованием групп из $[\text{TeO}_{3+1}]$ -агрегатов. Отрицательный заряд на $[\text{TeO}_{3+1}]$ -агрегатах компенсируется одним из зарядов иона Pb^{2+} , образуя $\text{Pb}^{2+}_{1/2}[\text{TeO}_{3+1}]$ -агрегаты. Атом хлора связан исключительно с катионом Pb^{2+} и не может образовывать мостиковые связи.

Таблица 1. Интерпретации полос КРС в стёклах

Волновое число, см^{-1}	Интерпретация	Ссылка
92	Колебания, ассоциируемые с PbCl_2 , преимущественно с анионом Cl^-	[2, 3, 4, 5, 6]
115-120	Растягивающие колебания Pb-Cl	[2, 3, 6]
150-180	Валентные колебания Pb-Cl, изгибные колебания связи Pb-Cl	[1, 2, 3, 4, 5, 6]
280*	Колебания связи Pb-O-Te и/или Pb-O в единицах PbO_4	[6, 12, 15]
458	Симметричные изгибные колебания Te-O-Te в тригональных пирамидах и многогранниках TeO_4 и $\text{TeO}_3(\text{TeO}_{3+1})$	[1, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 16]

663	Асимметричные растягивающие колебания Те-О-Те в тригональных бипирамидах ТеО ₄	[1, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 16]
744	Асимметричные растягивающие колебания между Те и немостиковыми атомами кислорода О-Те-О в ТеО ₃ (ТеО ₃₊₁)	[1, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 16]
840	Колебания ТеО ₃ и связей О-Те-О	[9, 18]

Заключение

Были синтезированы новые оксохлоридные свинцово-теллуритные стекла с общей формулой $x\text{PbCl}_2-(100-x)\text{TeO}_2$, а также исследована их структура методом комбинационного рассеяния света. Введение в состав стекол хлорида свинца влияет на структуру стекол. Происходит замещение группировок TeO_4 на TeO_3 с последующей деполимеризацией сетки стекла, а также встраивание хлорида свинца в сетку с образованием связи Pb-Cl. Полученные результаты важны для объяснений закономерностей «состав-структура-свойство» в данной системе.

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП

«Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ «Курчатовский институт».

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям в рамках программы УМНИК (договор № 18370ГВ/2023).

Список литературы

- Xu S., Yang Z., Wang G., Zhang J., Dai S., Hu L., Jiang Z. Effects of chloride introduction on up-conversion luminescence in Tm^{3+} -doped tellurite glasses //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2004. V. 60. №. 13. P. 3025-3028.
- Tsai P., Cooney R. P. Raman spectra of polynuclear hydroxo-compounds of lead (II) chloride //Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. 1976. №. 16. P. 1631-1634.
- Melo F. E. A., Filho J. M., Moreira J. E., Lemos, V., Cerdeira F. Anharmonic effects in Raman-active modes of PbCl_2 //Journal of Raman spectroscopy, 1984, V. 15, №. 2, P. 128-131.
- Zakir'yanov D.O., Chernyshev V.A., Zakir'yanova I.D. Phonon spectrum of lead oxychloride $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$: Ab initio calculation and experiment. //Physics of the Solid State. 2016. V. 58. P. 325-332.
- Faulques E., Zubkowski J. D., Perry D. L. Infrared and Raman Spectra of bis-Thiourea Lead (II) Chloride //Spectroscopy letters. 1996. V. 29. №. 7. P. 1275-1284.
- Butenkov D., Bakaeva A., Runina K., Krol I., Uslamina M.; Pynenkov A., Petrova O., Avetissov I. New Glasses in the $\text{PbCl}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ System: Structure and Optical Properties. Ceramics 2023, V.6, № 3, P. 1348–1364.
- Machacek J., Kostka P., Liska M., Zavadil J., Gedeon O. Calculation and analysis of vibrational spectra of $\text{PbCl}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ glass from first principles //Journal of non-crystalline solids. 2011. T. 357. №. 14. C. 2562-2570.
- Kubliha M., Trnovcová V., Furár I., Kadlečíková M., Pedlíková J., Greguš J. Structural peculiarities, and electrical and optical properties of $70\text{TeO}_2\text{-30PbCl}_2$ glasses doped with Pr^{3+} , prepared in Pt or Au crucibles //Journal of non-crystalline solids. 2009. T. 355. №. 37-42. C. 2035-2039.
- Trnovcová V., Kubliha M., Labaš V., Kadlečíková M., Pedlíková J., Greguš J., Slabeycius J. Structure and optical properties of $\text{TeO}_2\text{-PbCl}_2\text{-PbF}_2$ glasses doped with Pr and Er, prepared in Au or Pt crucibles //Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 2012. T. 14. №. 1. C. 77.
- Vani P., Vinitha G., Naseer K. A., Marimuthu K., Durairaj M., Sabari Girisun T. C., Manikandan, N. Thulium-doped barium tellurite glasses: structural, thermal, linear, and non-linear optical investigations //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2021. T. 32. C. 23030-23046.
- El Agammy E. F., Doweidar H., El-Egili K., Ramadan R. Structure of $\text{PbF}_2\text{-TeO}_2$ glasses and glass-ceramics //Journal of Materials Research and Technology. 2020. T. 9. №. 3. C. 4016-4024.
- Fong W. L., Baki S. O., Arifin N. M., Manso, Y., Nazri A., Abbas B. K. Structural, thermal and optical properties of rare earth doped lead-tellurite oxide glasses //Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences. 2021. T. 81. №. 2. C. 52-58.
- Ponsioen R., Stufkens D. J. The raman and infrared spectra of solid TeCl_4 and SeCl_4 //Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas. 1971. T. 90. №. 5. C. 521-528.
- Bonnin M. A., Beier K., Bayarjargal L., Winkler, B., Feldmann C. $(\text{TeCl}_4)_4(\text{TiCl}_4)$ with Isolated $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ and TiCl_4 Molecules and Second-Harmonic-Generation //Dalton Transactions. 2024.
- D.M. Adams, D.C. Stevens. Single-crystal vibrational spectra of tetragonal and orthorhombic lead monoxide //Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1977, №. 11, P. 1096-1103.
- Jesuit M. et al. Analysis of physical and structural properties of alkali oxide-modified tellurite glasses //Journal of Undergraduate Reports in Physics. 2020. T. 30. №. 1
- Lemiere A., Bondzior B., Aromäki I., Petit L. Study of visible, NIR, and MIR spectroscopic properties of Er^{3+} -doped tellurite glasses and glass-ceramics //Journal of the American Ceramic Society. 2022. T. 105. №. 12. C. 7186-7195.
- Zhang Q., Jiao Y., Jia Z., Wang L., Qin W., Qin G. Effect of BaF_2 and Y_2O_3 on the Raman scattering characteristics of fluorotellurite glasses //Optical Materials Express. 2024. T. 14. №. 1. C. 82-91.
- Pan Z., Henderson D. O., Morgan S. H. A Raman investigation of lead haloborate glasses //The Journal of chemical physics. 1994. V. 101. №. 3. P. 1767-1774.

УДК 666.11.01.113.2:543.421/.426

Елисеева А.А., Тиагу Ю.В., Серкина К.С., Степанова И.В.

Синтез и спектрально-люминесцентные свойства натриево-германатных стекол, солегированных висмутом, эрбием и иттербием

Елисеева Александра Алексеевна – студент; aleksa.eliseeva2002@gmail.com

Тиагу Юлия Владимировна – студент магистратуры;

Серкина Ксения Сергеевна – аспирант, м.н.с. кафедры ХТК;

Степанова Ирина Владимировна – к.х.н., доцент кафедры ХТК.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Стекла, содержащие оксид висмута, люминесцируют в широком спектральном диапазоне от 1100 до 1500 нм. Добавление эрбия в качестве легирующей примеси обеспечивает усиление люминесценции в области 1550 нм. Для ионов иттербия характерна люминесценция в области 900–1100 нм и отсутствие кооперативных эффектов. Совокупность данных факторов открывает перспективы для создания волоконных лазеров и широкополосных усилителей для систем оптической связи. В данной работе исследовано влияние солегирования ионами висмута, эрбия и иттербия на спектральные характеристики натриево-германатных стекол.

Ключевые слова: натриево-германатные стекла, эрбий, иттербий, висмут, люминесценция

Synthesis and spectral luminescent properties of sodium-germanate glasses doped with bismuth, erbium and ytterbium

Eliseeva A.A., Tiagu Yu.V., Serkina K.S., Stepanova I.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Glasses containing bismuth oxide luminesce in a wide spectral range from 1100 to 1500 nm. The addition of erbium as a dopant enhances luminescence in the 1550 nm range. Ytterbium ions are characterized by luminescence in the range of 900–1100 nm and the absence of cooperative effects. The combination of these factors opens up prospects for the creation of fiber lasers and broadband amplifiers for optical communication systems. In this work, we investigated the effect of co-doping with bismuth, erbium and ytterbium ions on the spectral characteristics of sodium germanate glasses.

Key words: sodium-germanate glasses, erbium, ytterbium, bismuth, luminescence

Введение

Стекла, легированные висмутом, и световоды на их основе привлекают особое внимание благодаря наличию характерной полосы люминесценции в ближней инфракрасной области от 1,1 до 1,5 мкм. Данная полоса возникает из-за излучения висмутовых активных центров (ВАЦ) [1]. Редкоземельные ионы, в частности, эрбий и иттербий добавляют в стёкла для усиления излучения в видимом и инфракрасном спектре. Стекла, активированные ионами эрбия и иттербия, представляют собой перспективные материалы для создания оптических усилителей, волокон и твердотельных лазеров, которые находят применение в телекоммуникационных системах, медицине и военной сфере. Длина волны излучения иона эрбия – 1,5 мкм – оптимальна для передачи информации по волоконно-оптическим линиям связи. Кроме того, применение этой длины волны безопасно для глаз. Ионы иттербия, в свою очередь, используются как сенсibilизатор для ионов эрбия. Он повышает эффективность накачки, так как обладает интенсивной полосой поглощения в области 1 мкм, что позволяет усилить излучение иона эрбия [2]. Данная работа посвящена синтезу и исследованию люминесцентных свойств натрий-германатных стекол при различных соотношениях оксидов висмута, эрбия и иттербия.

Экспериментальная часть

В ходе исследования были получены стекла составов $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}85\text{GeO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O-}x\text{Er}_2\text{O}_3/y\text{Yb}_2\text{O}_3$ при $x = 0; 0,1 \text{ мол. \%}, y = 0; 0,2 \text{ мол. \%}$. Дополнительно синтезирована серия стекол без оксида висмута состава $95\text{GeO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O-}x\text{Er}_2\text{O}_3/y\text{Yb}_2\text{O}_3$ при $x = 0; 0,1 \text{ мол. \%}, y = 0; 0,2 \text{ мол. \%}$. Порошки оксидов висмута, германия, эрбия, иттербия и карбоната натрия переносили в корундовые тигли и спекали в 2 этапа в муфельной печи при температуре 730–750°C. Для обеспечения равномерного распределения состава по всему объёму тигля в промежутке между двумя спеканиями смеси измельчали в ступке. Синтез проводили в вертикальной печи сопротивления, расплав выдерживали при температуре 1100°C в течение 30 минут, затем расплав отливали на металлическую подложку комнатной температуры. После остывания стекла отжигали при 350°C в течение 3 часов в муфельной печи для снятия напряжений. Из отожженных образцов были выделены бездефектные части, затем они были отшлифованы и отполированы в виде плоскопараллельных пластин толщиной ~1–2 мм.

С готовых образцов были сняты спектры оптического поглощения в диапазоне 300–2700 нм с шагом 1 нм с помощью спектрофотометра JASCO модели V-770. Спектры фотолюминесценции регистрировали с помощью спектрометра NIR Quest

512 (Ocean Optics) с диапазоном съемки спектра от 898 до 1731 нм, с шагом 1,5 нм.

Окраска синтезированных стекол кардинально различается: стекла с оксидом висмута имеют рубиново-красный цвет, а у образцов без оксида висмута такая окраска отсутствует. Проявление красной окраски связано с наличием висмутовых активных центров в стеклах, поглощающих на 500 нм. Стекла без висмута, содержащие оксид эрбия, имеют бледно-розовый цвет, что объясняется наличием полос поглощения ионов Er^{3+} в видимой области спектра.

Для висмутгерманатных стекол на спектрах поглощения (рис. 1а) наблюдается плечо поглощения в области 500 нм, характерное для висмутовых центров, интенсивность которого возрастает с увеличением концентрации висмута. В легированных эрбием образцах наблюдаются полосы поглощения с максимумами приблизительно на 530 нм, 650 нм и 1530 нм, связанные с энергетическими переходами в ионах Er^{3+} . Наличие в составе стекла иттербия приводит к появлению интенсивной полосы поглощения на длине волны 980 нм. Солегирирование ионами $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ приводит к неоднородному уширению полосы в диапазоне 870–1060 нм за счет наложения полос поглощения обоих ионов, с

преимущественным влиянием ионов Yb^{3+} [3]. Спектры поглощения натриево-германатных стекол (рис. 1б) отличаются от спектров висмутгерманатных образцов отсутствием плеча поглощения в области 500 нм и гипсохромным сдвигом коротковолнового края поглощения.

Анализ спектров фотолюминесценции висмутгерманатных стекол при длине волны возбуждения 973 нм (рис. 2а) показал люминесценцию на длине волны 1550 нм у образцов, содержащих эрбий. Она соответствует энергетическому переходу $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ иона Er^{3+} , и ее интенсивность у монолегированного образца выше, чем у солегирированного образца. Это связано с тем, что в солегирированных образцах часть энергии возбуждения затрачивается на возбуждение люминесценции ионов Yb^{3+} . В монолегированном Yb^{3+} образце наблюдается интенсивная полоса люминесценции на 980 нм, соответствующая переходу $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ иона Yb^{3+} [2, 4]. Спектры фотолюминесценции натриево-германатных стекол (рис. 2б) аналогичны висмутгерманатным образцам, но их интенсивность значительно меньше. Люминесценция ВАЦ при длине волны возбуждения 973 нм не выявлена.

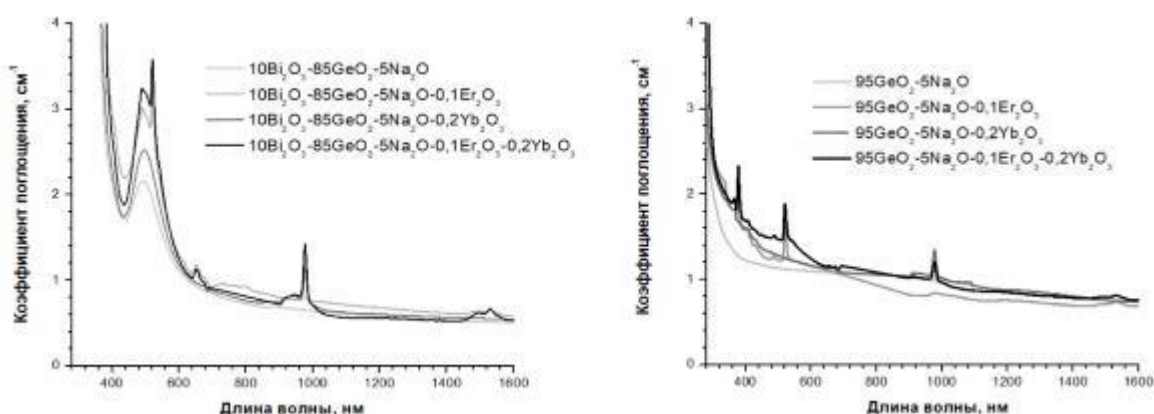


Рис.1. Спектры поглощения образцов состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}85\text{GeO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O-}x\text{Er}_2\text{O}_3/y\text{Yb}_2\text{O}_3$ (а) и $95\text{GeO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O-}x\text{Er}_2\text{O}_3/y\text{Yb}_2\text{O}_3$ (б)

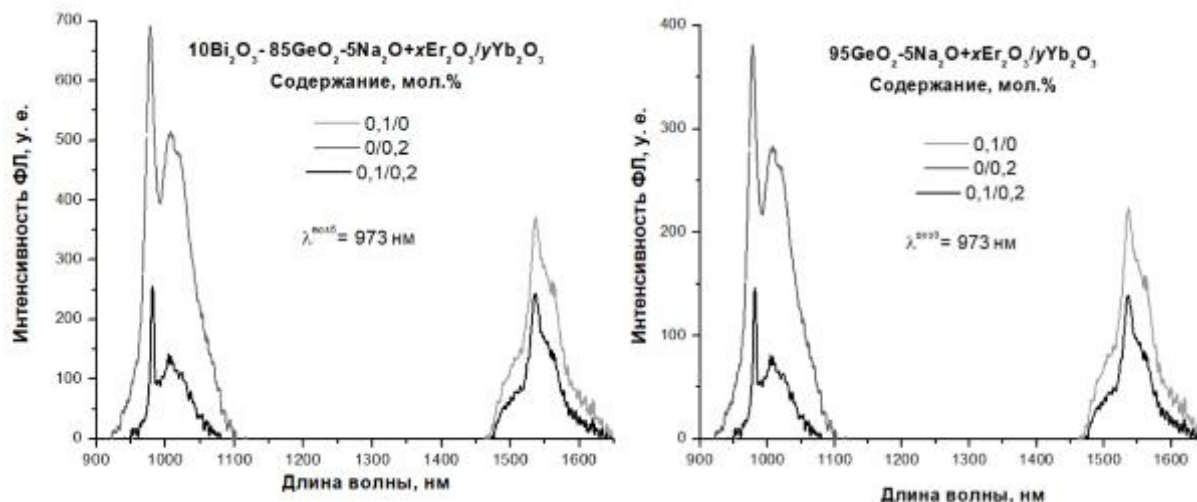


Рис.2. Спектры фотолюминесценции образцов состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}85\text{GeO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O-}x\text{Er}_2\text{O}_3/y\text{Yb}_2\text{O}_3$ (а) и $95\text{GeO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O-}x\text{Er}_2\text{O}_3/y\text{Yb}_2\text{O}_3$ (б) ($\lambda^{\text{возб}} = 973$ нм)

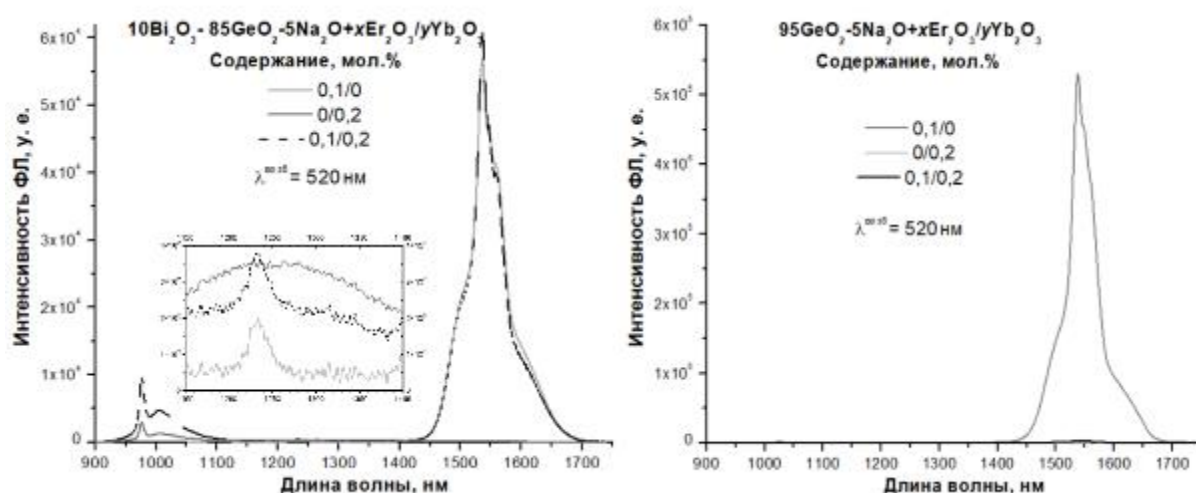


Рис.3. Спектры фотолюминесценции образцов состава $10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}85\text{GeO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O-xEr}_2\text{O}_3/\text{yYb}_2\text{O}_3$ (а) и $95\text{GeO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O-xEr}_2\text{O}_3/\text{yYb}_2\text{O}_3$ (б) ($\lambda_{\text{возб}} = 520$ нм). Вставка показывает область люминесценции 1150–1400 нм.

Анализ спектров фотолюминесценции висмутгерманатных стекол при длине волны возбуждения 520 нм (рис. 3а) показал появление характерной люминесценции Yb^{3+} на длине волны 980 нм, несмотря на то, что возбуждение на 520 нм не подходит для возбуждения иттербия. Она возникает за счет переноса энергии возбуждения от ВАЦ к ионам Yb^{3+} . В области 1150–1400 нм наблюдается очень слабая люминесценция ВАЦ. На спектрах фотолюминесценции натриево-германатных стекол (рис. 3б) иттербиевая полоса отсутствует, что подтверждает предположение об обмене энергиями между ВАЦ и Yb^{3+} в висмутгерманатных стеклах.

Заключение

В работе исследовано влияние легированием ионами висмута, эрбия и иттербия на спектральные характеристики натриево-германатных стекол. Показано взаимодействие ВАЦ и легирующей ионной пары $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Авторы выражают благодарность Национальной аналитической сертификационной лаборатории (НАСЛ) высокочистых веществ и материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева за помощь в проведении спектральных исследований.

Список литературы

1. Фирстов С. В. Активные волоконные световоды легированные висмутом, для эффективных лазеров ближнего ИК диапазона: автореф. дисс. на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Москва, 2018. 252 с.
2. Хорошко Л. С. Люминесценция эрбия в порошках $(\text{Y, Er, Yb})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Хорошко Л. С., Гапоненко Н. В., Руденко М. В., Сукалин К. С., Мудрый А. В., Радюш Ю. В. // Оптический журнал. 2019. Т. 86. № 2. С. 74–78.
3. Клинков В.А., Асеев В.А. Спектральные и люминесцентные свойства активированных ионами эрбия стекол на основе $98\text{MgCaSrBaYAl}_2\text{F}_{14}\text{-}2\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ // Научно-технический журнал информационных технологий, механики и оптики. 2019. Т. 19. № 2. С.222–228.
4. Зайцева С.В. Спектрально-люминесцентные свойства фторофосфатных стекол, активированных иттербием и эрбием / Зайцева С.В., Асеев В.А., Колобкова Е.В., Никоноров Н.В. // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2014. № 4. С. 62–68.
5. Serkina K. Bismuth-Germanate Glasses: Synthesis, Structure, Luminescence, and Crystallization / Serkina K., Stepanova I., Pynenkov A., Uslamina M., Nishchev K., Boldyrev K., Avetisov R., Avetissov I. // Ceramics. 2023. V. 6. № 3. P. 1559–1572.

УДК 546.05; 546.669

Ефимов А.А., Лопухин К.В., Стрекалов П.В., Серкина К.С.

Осаждение оксида лютетия с использованием различных осадителейЕфимов Андрей Александрович – студент; dankewurst@ya.ru

Стрекалов Павел Викторович – аспирант, м.н.с. кафедры ХТК;

Серкина Ксения Сергеевна – аспирант, м.н.с. кафедры ХТК;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Лопухин Кирилл Валерьевич – с.н.с.;

Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
Россия, Фрязино Московской обл., 141190, площадь Введенского, дом 1.*Были получены образцы нанопорошков оксида лютетия (Lu_2O_3), не содержащих легирующие или спекающие добавки, по методу химического осаждения с использованием четырёх различных осадителей: щавелевой кислоты ($(\text{COOH})_2$), гидроксида аммония (NH_4OH), гидрокарбоната аммония (NH_4HCO_3) и смешанного осадителя ($\text{NH}_4\text{OH}+\text{NH}_4\text{HCO}_3$). Проведены измерения удельной поверхности полученных порошков до и после прокаливания и исследовано влияние осадителя на агломерированность порошка.**Ключевые слова:* Lu_2O_3 , нанопорошки, осаждение.**Precipitation of lutetium oxide using various precipitants**Efimov A.A.¹, Lopukhin K.V.², Strekalov P.V.¹, Serkina K.S.¹.¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation² Fryazino Branch of the Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics, Fryazino, Russian Federation*Samples of lutetium oxide nanopowders containig no dopants or sintering additives were synthesized via co-precipitation method using four different precipitants namely oxalic acid ($(\text{COOH})_2$), ammonium hydroxide (NH_4OH), ammonium hydrogen carbonate (NH_4HCO_3) and the mixed precipitant ($\text{NH}_4\text{OH}+\text{NH}_4\text{HCO}_3$). The specific surface area of the obtained powders was measured before and after calcination and the effect of the precipitant on the agglomeration of the powder was investigated.**Key words:* Lu_2O_3 , nanopowders, precipitation**Введение**

К основным этапам изготовления прозрачной керамики относятся получение порошков прекурсоров с размерами частиц в диапазоне десятков и сотен нанометров, формование из этих порошков компактов с пористой структурой и дальнейшее их уплотнение в процессе спекания в условиях высокой температуры. Вне зависимости от метода синтеза прекурсор керамики должен состоять из частиц близкой к сферической формы и однородного размера. Управление параметрами получаемых порошков осуществляется при помощи подбора условий синтеза и сырьевых материалов. Характеристики прекурсора, в случае получения его с использованием «сухого» механохимического синтеза, находятся в прямой зависимости от характеристик исходных порошков. Вследствие высокой степени агломерированности и большого среднего размера частиц коммерчески доступных порошков оксидов редкоземельных металлов, таких как оксид иттрия и оксид лютетия, использование их в качестве исходных материалов для механохимического синтеза при изготовлении керамики на основе граната, получаемые прекурсоры будут в значительной степени агломерированы и иметь большой размер частиц, а керамика – содержать высокий объём пор [1]. Характеристики прекурсора значительно улучшаются, если перед началом синтеза провести переосаждение оксида [2].

Большое количество исследований проведено для изучения влияния параметров процесса осаждения на характеристики получаемых прекурсоров и оксида лютетия. Свойства порошков зависят от температуры отстаивания, сушки и прокаливания, pH маточного раствора, осадителя, соотношения осадитель/осаждаемое вещество и даже формы мешалки [3–5]; наибольший интерес представляет влияние состава осадителя. Известно, что выбор гидроксида или гидрокарбоната аммония в качестве осадителя приводит к лучшим результатам по сравнению с использованием мочевины или щавелевой кислоты [6]. Осаждение оксида лютетия в основном проводят с целью получения люминофоров или керамики для изучения люминесцентных характеристик, по этой причине в исходных материалах присутствуют легирующие добавки [3–7]. Синтез порошка Lu_2O_3 без добавок по методу химического осаждения проведён с использованием гидрокарбоната аммония [8], гидроксида аммония, трихлоруксусной и щавелевой кислоты [9], в то время как наиболее подходящие для дальнейшего использования характеристики достигаются при осаждении с помощью смеси $\text{NH}_4\text{HCO}_3+\text{NH}_4\text{OH}$ [7].

В рамках данной работы был проведён синтез нанопорошков оксида лютетия без добавления легирующих примесей методом химического осаждения и исследована их морфология и удельная поверхность в зависимости от состава осадителя.

Экспериментальная часть

Коммерчески доступный порошок Lu_2O_3 был растворён в азотной кислоте при температуре около 90°C с образованием раствора $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$. Для проведения осаждения раствор нитрата лютеция был разбавлен до концентрации $0,25\text{ M}$.

1 M растворы гидрокарбоната аммония и щавелевой кислоты были получены растворением необходимого количества безводного NH_4HCO_3 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в деионизованной воде. Раствор гидроксида аммония был получен разбавлением водного аммиака до концентрации 1 M . Для приготовления осадителя $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ часть растворов гидрокарбоната и гидроксида аммония была смешана в соотношении $1:1$. Осаждение осуществлялось при смешивании нитрата лютеция и осадителя таким образом, что растворы приливались в ёмкость для проведения процесса одновременно при умеренном перемешивании.

После отстаивания в течение 24 ч полученные осадки были отфильтрованы при помощи обеззоленного фильтра и водоструйного насоса, промыты раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, который выступает в качестве дисперсанта, деионизованной водой и изопропиловым спиртом для удаления остатков воды, затем высушены до полного высыхания. Синтез оксида лютеция из полученных прекурсоров осуществлялся при помощи прокаливания в печи при температуре 1000°C и выдержке в течение 5 часов . Такая температура обеспечивает разложение соединений прекурсоров до оксида лютеция [1].

Измерение удельной поверхности образцов было выполнено на анализаторе удельной поверхности Altamira Instruments TOP-200. Изображения СЭМ получены с помощью микроскопа Tescan Vega 3.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены изображения СЭМ образцов порошков, полученные до прокаливания. Порошки, синтезированные с использованием щавелевой кислоты (рис. 1а) сильно агломерированы. Такое поведение обусловлено остаточными водородными связями и значительными капиллярными силами, возникающими при сушке. Для прекурсора, полученного с использованием гидроксида аммония также характерно образование водородных связей между поверхностными группами частиц порошка и возникновение поверхностных капиллярных сил, что аналогично приводит к высокой агломерированности (рис. 1б). Осаждение с использованием в качестве осадителя смеси гидроксида и гидрокарбоната аммония приводит к получению в значительной степени менее агломерированного прекурсора (рис. 1в). При полной замене NH_4OH на NH_4HCO_3 наблюдается дальнейшее небольшое снижение степени агрегированности прекурсора.

На рис. 2 приведены изображения СЭМ полученных порошков после прокаливания при 1000°C в течение 5 часов . Аналогично прекурсорам наиболее агрегирован порошок оксида, полученный с

использованием щавелевой кислоты (рис. 2а). В ряду порошков, полученных с использованием аммонийных осадителей степень агломерированности снижается с увеличением доли гидрокарбоната (рис. 2б,в,г).

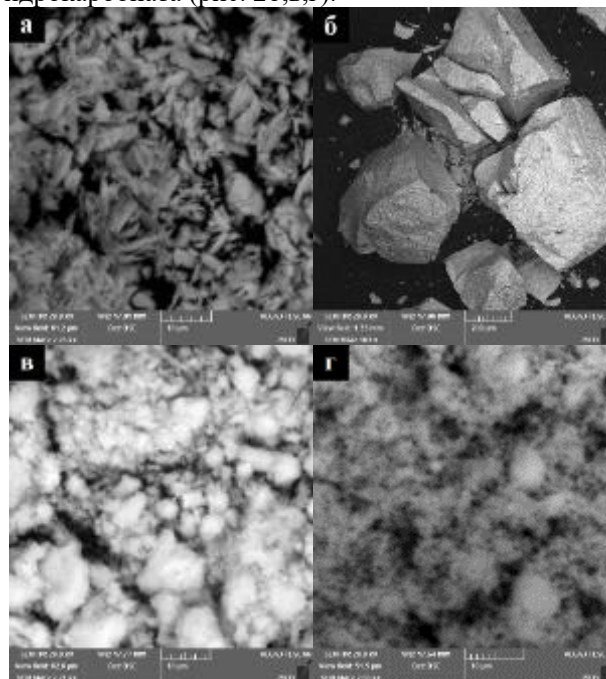


Рис. 1. Изображения СЭМ образцов порошков до прокаливания, полученных с использованием а) щавелевой кислоты, б) гидроксида аммония, в) смешанного осадителя, г) гидрокарбоната аммония.

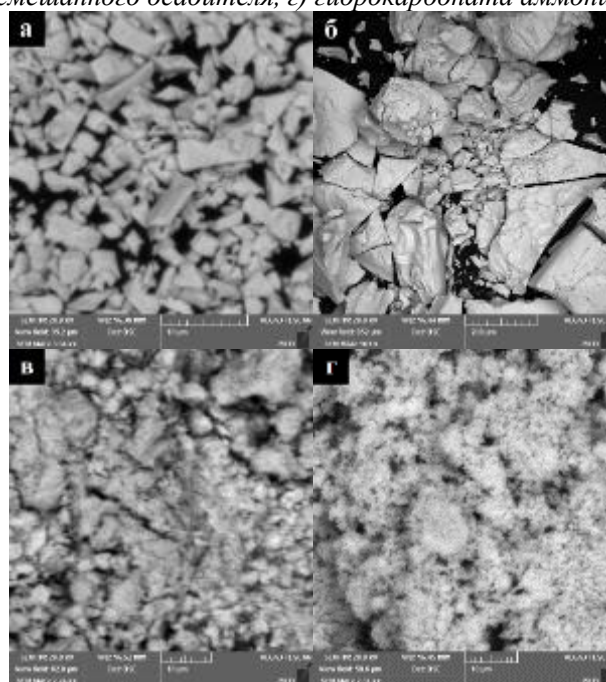


Рис. 2. Изображения СЭМ образцов порошков после прокаливания, полученных с использованием а) щавелевой кислоты, б) гидроксида аммония, в) смешанного осадителя, г) гидрокарбоната аммония.

В таблице 1 приведены результаты измерений удельной поверхности полученных порошков. Наименьшую удельную поверхность имеют порошки, полученные с использованием $(\text{COOH})_2$. Наибольшая площадь поверхности достигнута при использовании

смешанного осадителя. Хотя использование осадителя NH_4HCO_3 приводит к наименьшей агрегированности итогового порошка, наибольшую удельную поверхность имеет оксид лютеция,

полученный с использованием смешанного осадителя. Такой результат объясняется образованием менее жёстких агломератов при использовании смешанного осадителя.

Таблица 1. Удельные поверхности полученных порошков после прокаливании при 1000 °C в течение 5 ч

Осадитель	$(\text{COOH})_2$	NH_4OH	NH_4HCO_3	$\text{NH}_4\text{OH}+\text{NH}_4\text{HCO}_3$
$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	1,56	8,10	10,06	13,23

Заключение

В результате работы получены образцы наноразмерных порошков оксида лютеция и их прекурсоров. Проведены исследования их морфологии с помощью изображений СЭМ, установлено, что увеличение доли гидрокарбоната аммония в осадителе снижает агломерированность получаемых порошков. Измерена удельная поверхность синтезированных образцов. Наибольшей удельной поверхностью обладает порошок, полученный с использованием смеси осадителей $\text{NH}_4\text{OH}+\text{NH}_4\text{HCO}_3$ вследствие наименьшей жёсткости агломератов, и поэтому является наиболее подходящим для дальнейшего изготовления прозрачной керамики.

Авторы выражают благодарность Национальной аналитической сертификационной лаборатории (НАСЛ) высокочистых веществ и материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева за помощь в проведении СЭМ и измерений удельной поверхности.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИРЭ им. В.А. Котельникова

Список литературы

1. Lopukhin K. V. Effect of Raw Material on the Properties of $\text{LuAG}:\text{Cr}^{4+}$ Ceramics / K. V. Lopukhin, V. V. Balashov, S. M. Kozlova, A. Y. Kanaev, A. A. Efimov, P. P. Faikov // Journal of Communications Technology and Electronics. 2023. V. 68, № 10. P. 1197-1200.
2. Wang L. Preparation of YAG ceramics through a novel process / L. Wang, H. Kou, J. Li, Y. Pan, J. Guo // Ceramics International. 2012. V. 38, № 1. P. 855-859.
3. Ma C. Sequential enlarging $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ phosphor mono-spheres into near micro-meter size range by controlled nucleation and growth for attaining optimum photoluminescence properties / C. Ma, X. Li, M. Zhang, Q. Zhu, X. Sun // Ceramics International. 2022. V. 48, № 19. P. 27637-27649.

4. Li L. Influence of precipitant solution pH on the structural, morphological and upconversion luminescent properties of $\text{Lu}_2\text{O}_3:2\%\text{Yb}, 0.2\%\text{Tm}$ nanopowders / L. Li, W. Xiaochun, W. Xiantao, C. Yonghu, G. Changxin, Y. Min // Physica B: Condensed Matter. 2011. V. 406, № 3. P. 609-613.

5. Xu X. Controlled synthesis and photoluminescence behaviors of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ and $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ phosphor particles / X. Xu, B. Lu, J. Hu, Z. Sun, H. Chen // Journal of Luminescence. 2019. V. 215. P. 116702.

6. Dulina N. A. Synthesis and characterization of the crystalline powders on the basis of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ spherical submicron-sized particles / N. A. Dulina, Y. V. Yermolayeva, A. V. Tolmachev, Z. P. Sergienko, O. M. Vovk, E. A. Vovk, N. A. Matveevskaya, P. V. Mateychenko // Journal of the European Ceramic Society. 2010. V. 30, № 7. P. 1717-1724.

7. Zhou D. Influence of precipitants on morphology and sinterability of $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ nanopowders by a wet chemical processing / D. Zhou, Y. Shi, P. Yun, J. J. Xie // Journal of Alloys and Compounds. 2009. V. 479, № 1-2. P. 870-874.

8. Li X. Synthesis of Nano-Sized Lu_2O_3 Powder for Transparent Ceramics Fabrication Using Carbonate Derived Precursors / X. Li, X. Sun, J. Li, Z. Xiu, D. Huo, Y. Liu // Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications : 9th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications, Shanghai / eds. D. Jiang, Y. Zeng, M. Singh, J. Heinrich. – Ohio, OH : Wiley, 2010. – P. 623-628. – (Ceramic Transactions Series ; V. 210).

9. Alvero R. Effect of the precursor salt on the reactivity of Lu_2O_3 / R. Alvero, A. Bernal, I. Carrizosa, A. Justo, J. A. Odriozola, J. M. Trillo // Journal of the Less Common Metals. 1985. V. 112, № 1-2. P. 347-354.

УДК 666.11.01.113.2:543.421/.424.456.442.2

Ким К.Г., Потапова К.А., Воронина Е.Н., Зыкова М.П., Можевитина Е.Н., Аветисов И.Х.

Исследование растворимости цинка в нестехиометрическом ZnS

Ким Карина Геннадьевна – студент кафедры химии и технологии кристаллов; karina.kim.2002@inbox.ru;

Потапова Ксения Алексеевна – ведущий инженер кафедры химии и технологии кристаллов;

Воронина Елена Николаевна – аспирант кафедры химии и технологии кристаллов;

Зыкова Марина Павловна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии кристаллов;

Можевитина Елена Николаевна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии кристаллов;

Аветисов Игорь Христофорович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии кристаллов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Сульфид цинка представляет большой интерес для исследований благодаря множеству интересных свойств, что, безусловно, позволяет использовать его в различных областях жизни человека, в том числе в микро- и оптоэлектронике. Однако при изучении данного материала стоит учитывать его нестехиометрию, которая может влиять на полупроводниковые свойства ZnS. В статье приведены результаты растворимости цинка в нестехиометрическом ZnS в условиях бивариантных равновесий при температуре 1223 К, полученных прямым физико-химическим методом. Данные о растворимости Zn могут быть использованы для дальнейшего исследования области гомогенности сульфида цинка.

Ключевые слова: сульфид цинка, нестехиометрия, халькогениды, область гомогенности, полупроводниковые материалы $A^{II}B^{VI}$.

Investigation of zinc solubility in nonstoichiometric ZnS

Kim K.G., Potapova K.A., Voronina E.N., Zyкова M.P., Mozhevitina E.N., Avetissov I.Ch.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR), Moscow, Russian Federation

ZnS is of great interest for research through its many interesting properties, which be used in various areas of human life, including micro- and optoelectronics. However, when we study this material, we need to consider its non-stoichiometry, which can affect the semiconductor properties of ZnS. The article presents results solubility of Zn in nonstoichiometric ZnS under conditions of bivariant equilibria a temperature of 1223 K has been investigated by direct physico-chemical method. The obtained data on the solubility of Zn can be used for further investigate the homogeneity region of ZnS.

Key words: zinc sulfide, nonstoichiometry, chalcogenides, homogeneity region, semiconductor materials $A^{II}B^{VI}$.

Введение

Сульфид цинка является одним из важнейших полупроводников группы $A^{II}B^{VI}$. Благодаря своим уникальным свойствам материалы на его основе находят применение во многих областях науки и техники. ZnS является сложным объектом исследования из-за особенностей кристаллической структуры и разнообразия структурных дефектов [1]. Из-за наличия собственных точечных дефектов (СТД) материалы на основе ZnS имеют различные структурно-чувствительные свойства. Возникновение СТД в кристаллах при температурах, отличных от абсолютного нуля, связано с собственной разупорядоченностью и отклонением от стехиометрии [2]. Изменение концентрации собственных точечных дефектов может изменить оптическое поглощение или люминесценцию материала. Данные о растворимости цинка в структуре ZnS позволяют не только исследовать структурные особенности материала, но проследить отклонения состава от стехиометрического.

Экспериментальная часть

Исходный препарат сульфида цинка был предоставлен Институтом химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН (г. Нижний Новгород). Кристаллические слитки были получены CVD-методом. Эксперименты проводили на

препаратах, измельченных в порошок. Примесную чистоту исследуемого препарата ZnS определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) (Nexion 300D, Perkin Elmer Inc.). Результаты анализа показали, что химическая чистота препарата была не хуже 99,999 мас.% без учета газообразующих примесей.

Исследования растворимости цинка в ZnS проводили в условиях бивариантных равновесий. Гранулы цинка, загружаемые на дно ампулы, предварительно протравливали в слабокислом растворе азотной кислоты, чтобы избавиться от оксидной пленки. Синтез нестехиометрических препаратов проводился при температуре 1223 К. Отжиги проводили в кварцевых ампулах, предварительно вакуумированных до давления остаточных газов не выше 10^{-3} Па и герметично запаиваемых. Далее ампулы отжигали в печи с контролируемым профилем распределения температуры и поддержанием температур с точностью 1 °С в течение 12 дней. Для проведения исследований ампулы в печи располагали следующим образом (рис. 1).

Быстрый сброс ампул в холодную воду после отжига позволял «заморозить» высокотемпературное равновесие.

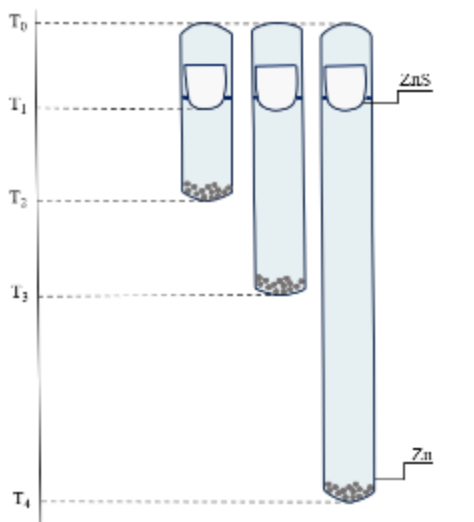


Рис. 1. Конфигурация ампул и градиент температур при синтезе препаратов ZnS, насыщенных цинком

Отклонение от стехиометрии в закаленных препаратах определяли методом «извлечения». Суть метода состоит в том, что избыточный компонент относительно стехиометрического состава в процессе отжига извлекается из препарата в паровую фазу и отгоняется в более холодную часть ампулы, где происходит его конденсация (рис. 2) [3].

Таблица 1. Результаты анализа МС-ИСП извлеченного цинка из нестехиометрических препаратов ZnS

T_{ZnS}	T_{Zn}	m_{ZnS}	m_{Zn}	X_{Zn}	$\lg X_{Zn}$	P_{Zn}	$\lg P_{Zn}$
К	К	г	мкг	моль изб. Zn/моль ZnS		Па	
1223	903	0,7971	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$(1,9 \pm 0,04) \times 10^{-9}$	8,72	$2,56 \times 10^3$	3,41
1223	1079	0,9362	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$(3,1 \pm 0,03) \times 10^{-9}$	8,51	$3,35 \times 10^4$	4,53
1223	1158	0,8510	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$(4,4 \pm 0,06) \times 10^{-9}$	8,36	$8,17 \times 10^4$	4,91

На основе полученных экспериментальных данных была построена изотерма зависимости концентрации избыточного цинка от давления насыщенных паров Zn при температуре 1223 К (рис. 3).

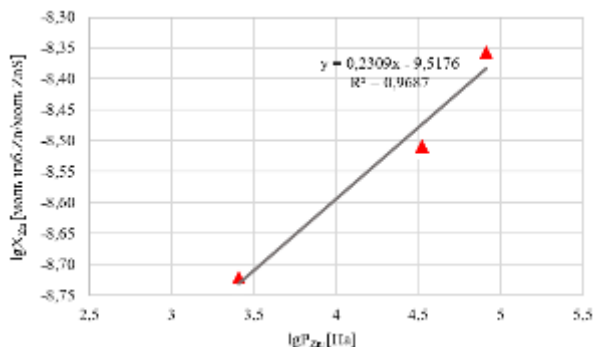


Рис. 3. Изотерма растворимости избыточного цинка в ZnS при 1223 К

Изотермическая зависимость позволила проследить линейное увеличение концентрации избыточного цинка с увеличением давления его паров. С помощью изотерм растворимости также можно делать предположения о типе образующихся дефектов в кристаллической структуре. Однако более точное описание процессов дефектообразования требует



Рис. 2. Схема ампулы для метода «извлечения» избыточного компонента

После вскрытия ампул проводили анализ избыточного компонента в конденсате методом МС-ИСП (NexION 300D, Perkin Elmer) с предварительным растворением извлеченного компонента со стенок ампулы азотной кислотой чистотой не хуже, чем 6N, и деионизованной водой чистотой не хуже, чем 7N. Полученные концентрации растворов рассчитывали по формуле (4).

$$X_{Zn}^{изб.} = \frac{m_{Zn}}{m_{ZnS}} \cdot \frac{M_{ZnS}}{M_{Zn}} \quad (4)$$

где m_{ZnS} – масса нестехиометрического препарата ZnS:Zn; m_{Zn} – масса цинка в конденсате после извлечения; M_{Zn} , M_{ZnS} – молярные массы цинка и сульфида цинка, соответственно.

Результаты анализа методом МС-ИСП приведены в Таблице 1.

проведения дополнительных экспериментальных исследований.

Заключение

Таким образом, были получены результаты растворимости цинка в ZnS при температуре 1223 К. По полученным данным методом МС-ИСП была построена изотерма растворимости избыточного цинка в ZnS, что позволит в дальнейшем исследовать область гомогенности и предположить механизмы дефектообразования в кристаллической структуре.

Список литературы

1. Морозова Н.К. Сульфид цинка: Получение и оптические свойства / Н. К. Морозова, В. А. Кузнецов; Отв. ред. М. В. Фок; АН СССР, Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова. - Москва: Наука, 1987. - 199.
2. Аветисов И.Х., Можевитина Е.Н., Хомяков А.В., Аветисов Р.И., Зиновьев А.Ю. Область гомогенности теллурида цинка // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники, 2015, Т. 0, № 1, С. 4-10.
3. Чан К.Х., Можевитина Е.Н., Хомяков А.В., Потапова К.А., Кролевецкая В.Ю., Аветисов И.Х. Растворимость селена в нестехиометрическом селениде цинка // Успехи в химии и химической технологии, 2015, Т. 29, № 3 (162), С. 56-60.

УДК 666.11.01.113.2:543.421/.424

Князькова О.В., Король А.В., Серкина К.С., Степанова И.В., Рунина К.И.

Исследование свойств натриево-германатных стекол, активированных висмутом и тулиемКнязькова Ольга Вячеславовна – студент, ms.knyazkova@list.ru;

Король Анна Владимировна – студент;

Серкина Ксения Сергеевна – аспирант, м.н.с. кафедры ХТК;

Степанова Ирина Владимировна – к.х.н., доцент кафедры ХТК;

Рунина Кристина Игоревна – к.х.н., н.с. кафедры ХТК.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе были синтезированы натриево-германатные стекла, активированные висмутом и тулием, и проведено исследование зависимости их свойств от концентрации оксида тулия. Определено влияние щелочного модификатора на строение и свойства стекол.

Ключевые слова: оксид висмута, оксид германия, оксид тулия, щелочные модификаторы.

Study of properties of sodium germanate glasses activated with bismuth and thulium

Knyazkova O.V., Korol A.V., Serkina K.S., Stepanova I.V., Runina K.I.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Sodium germanate glasses activated with bismuth and thulium were synthesized in the work, and study of dependence on the concentration thulium oxide their properties was carried out. The effect of the alkaline modifier on the structure and properties of glasses was determined.

Key words: bismuth oxide, germanium oxide, thulium oxide, alkaline modifiers.

Введение

Структура германатных стекол практически аналогична структуре силикатного стекла, но стеклуются они при более низкой температуре [1]. Добавление оксида висмута приводит к образованию висмутовых оптически активных центров (ВАЦ), являющихся источниками широкополосной люминесценции в диапазоне 1000–1700 нм [2]. Введение редкоземельных элементов позволяет увеличивать ширину полосы люминесценции данных стекол.

Для ионов Tm^{3+} характерна широкая полоса люминесценции в диапазоне 1700–2100 нм, из-за чего можно предположить, что его введение в висмутгерманатные стекла позволит увеличить ширину полосы люминесценции ВАЦ и усилить ее [3]. Добавление оксида натрия приводит к изменениям в структуре стекол, благодаря чему возможно облегчение процесса синтеза без изменения спектрально-люминесцентных характеристик [4].

Целью данной работы был синтез натриево-германатных стекол с различным содержанием оксида тулия для исследования влияния ионов Tm^{3+} на их свойства.

Экспериментальная часть

Для исследования были синтезированы стекла следующих составов: $10Bi_2O_3-85GeO_2-5Na_2O-xTm_2O_3$ и $95GeO_2-5Na_2O-xTm_2O_3$, где $x = 0,01; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1$ мол. %.

Навески оксида висмута, оксида германия, карбоната натрия и оксида тулия (марки ОСЧ) общей массой 5 г смешивали и в два этапа подвергали спеканию при температуре 730–750°C в течение 6 часов. Синтез стекол проводили в вертикальной печи сопротивления: расплав выдерживали в течение 30 минут при 1100°C, затем проводили его отлив на

металлическую подложку комнатной температуры. Для снятия внутренних напряжений синтезированные стекла отжигали при температуре 350°C в течение 3 часов. Образцы для исследований изготавливали в виде плоскопараллельных пластин толщиной ~2 мм.

Спектры поглощения снимали на спектрофотометре JASCO V-770 в диапазоне 190 – 2700 нм. Для снятия спектров люминесценции использовали ИК-Фурье спектрометр Bruker IFS 125HR с оригинальным люминесцентным модулем (источник возбуждения – лазерный диод с длиной волны 808 нм). Спектры ИК-пропускания регистрировали на спектрометре Bruker Tensor 28 с диапазоном измерений 400–8000 cm^{-1} . Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) снимали на спектрофотометре Ocean Optics QE65000, для возбуждения использовали лазер с длиной волны 785 нм. Съемку проводили в диапазоне сдвига частот 200–2000 cm^{-1} в геометрии обратного рассеяния.

Результаты и обсуждения

Германатные стекла без висмута прозрачные и бесцветные, содержат некоторое количество включений воздушных пузырей вследствие высокой вязкости расплава при выбранных условиях синтеза. На спектрах поглощения (рис. 1) присутствуют слабые полосы на 470 нм, 685 нм, 785 нм, 1210 нм и 1670 нм, соответствующие переходам ионов Tm^{3+} из основного состояния 3H_6 в возбужденные состояния 1G_4 , $^3F_3 + ^2F_2$, 3H_4 , 3H_5 и 3F_4 . Низкое общее пропускание образцов связано с их дефектностью.

Синтезированные стекла, содержащие оксид висмута, имеют насыщенный розовый цвет. На спектрах поглощения данных стекол (рис. 2) присутствует полоса на 500 нм, характерная для ВАЦ и полосы, соответствующие переходам в ионах Tm^{3+} . При увеличении концентрации оксида тулия растет

интенсивность полос поглощения, при этом их положение не изменяется. Можно отметить, что в случае висмутгерманатных стекол не проявляется пик на 470 нм, соответствующий переходу $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$ ионов Tm^{3+} , что связано с эффектом красного смещения [5].

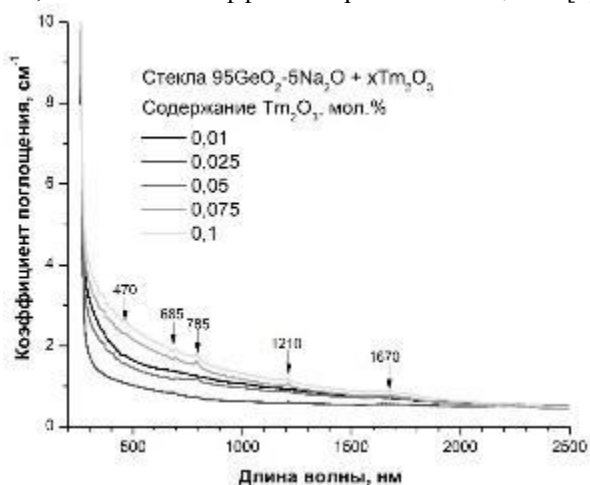


Рисунок 1. Спектры поглощения стекол без добавления оксида висмута

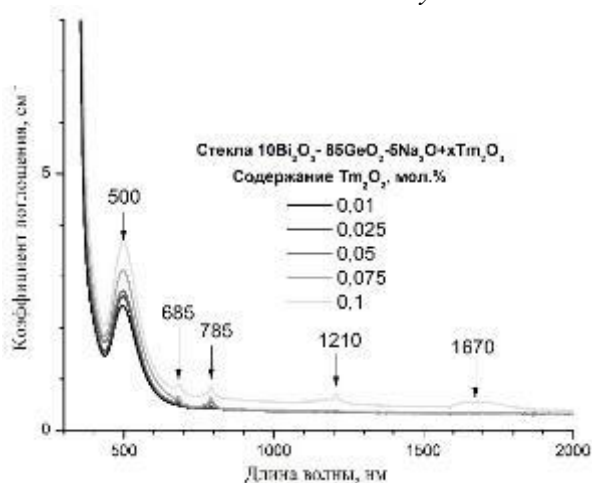


Рисунок 2. Спектры поглощения стекол с добавлением оксида висмута

На спектрах люминесценции натриево-германатных стекол без оксида висмута (рис. 3) присутствуют два пика, характерные для ионов Tm^{3+} . Наиболее интенсивный пик на 1800 нм соответствует переходу $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ в ионе тулия, более слабый на 1475 нм – переходу $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$. Большая разница в их интенсивностях связана с перекрестной релаксацией. На спектрах люминесценции натриево-германатных стекол с добавлением оксида висмута (рис. 4) появляется широкая полоса с максимумом на 1280 нм, характерная для висмутовых активных центров. По мере роста концентрации оксида тулия интенсивность полосы ВАЦ снижается, при одновременном существенном росте интенсивности полосы Tm^{3+} на 1475 нм. Такое изменение контура спектров может говорить о переносе энергии возбуждения от ВАЦ к Tm^{3+} .

На ИК-спектрах пропускания синтезированных стекол, не содержащих оксид висмута (рис. 5), присутствуют три полосы. Полосы на 567 см^{-1} и 850 см^{-1} можно отнести к ассиметричному растяжению

мостиковой связи Ge-O-Ge. Слабая полоса на 1440 см^{-1} может характеризовать комбинированное колебание симметричного и ассиметричного растяжения связи Ge-O-Ge [6].

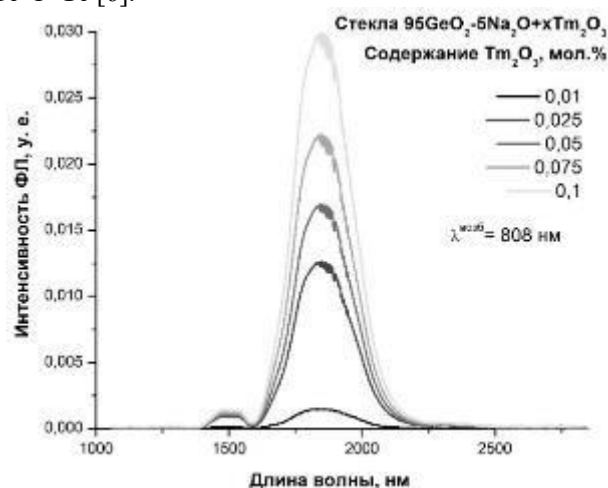


Рисунок 3. Спектры люминесценции для стекол без добавления оксида висмута, $\lambda_{\text{возб}} = 808\text{ нм}$

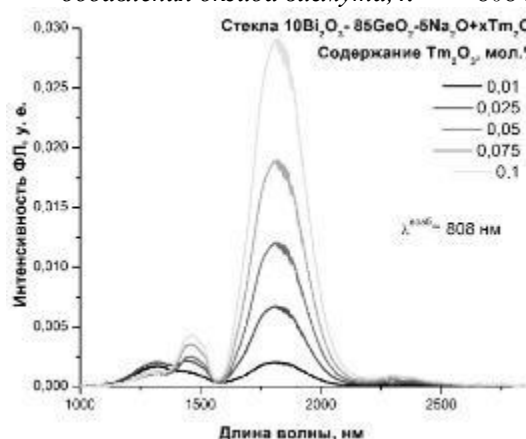


Рисунок 4. Спектры люминесценции стекол, не содержащих оксид висмута, $\lambda_{\text{возб}} = 808\text{ нм}$

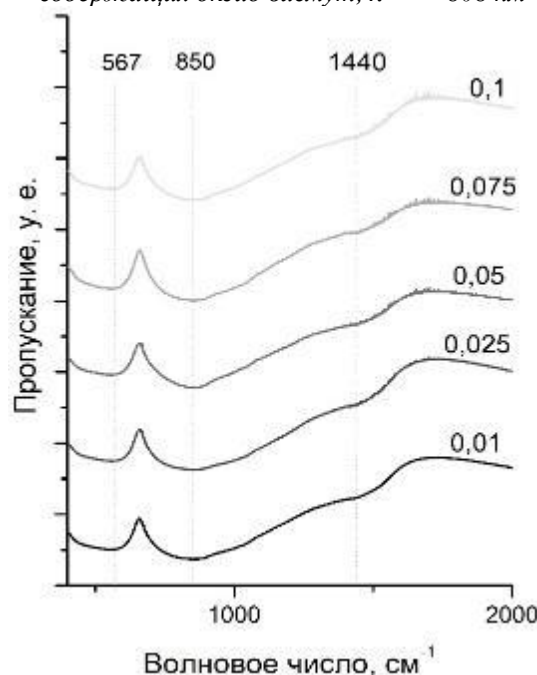


Рисунок 5. ИК-спектры пропускания стекол состава $95\text{GeO}_2-5\text{Na}_2\text{O}-x\text{Tm}_2\text{O}_3$, где $x = 0,01; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1$

На ИК-спектрах натриево-германатных стекол с добавлением оксида висмута (рис. 6), присутствуют 5 полос: на 580 см^{-1} , 670 см^{-1} , 880 см^{-1} , 1105 см^{-1} и 1440 см^{-1} . Пик с максимумом на 670 см^{-1} характеризует вибрации связи Bi-O в полиэдре $[\text{BiO}_6]$. Полоса на 1105 см^{-1} с одинаковой вероятностью может быть вызвана колебаниями связей Bi-O-Ge или Bi-O-Bi [7]. По сравнению с ИК-спектрами стекол, не содержащих оксид висмута (рис. 5), полосы асимметричных растягивающих колебаний Ge-O-Ge смещены в высокочастотную область, что вызвано влиянием висмута на сетку стекла.

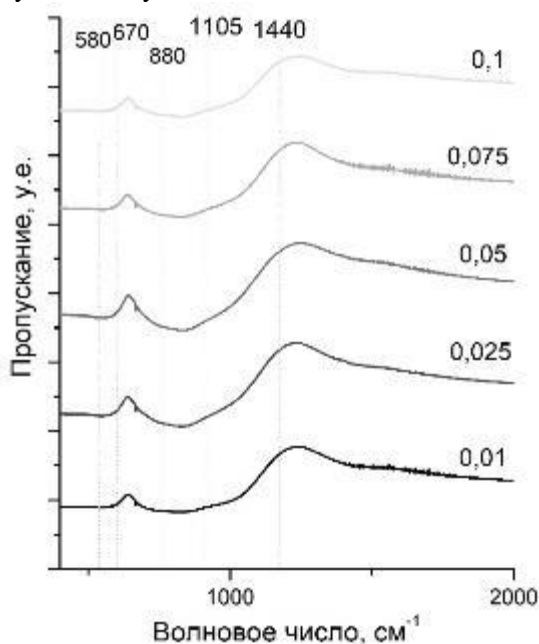


Рисунок 6. ИК-спектры пропускания натриево-германатных стекол состава $85\text{GeO}_2\text{-}10\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O-xTm}_2\text{O}_3$, где $x = 0,01; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1$.

На спектрах КРС стекол, не содержащих оксид висмута (рис. 7), при разложении на гауссовы компоненты было получено 5 полос: на 282 см^{-1} , 331 см^{-1} , 418 см^{-1} , 545 см^{-1} и 832 см^{-1} . Первая полоса отражает колебания катиона-модификатора (Na^+) в крупных междоузлиях [3]. Полоса около 331 см^{-1} может быть приписана изгибу связи Ge-O-Ge, возникающему из-за растяжения единиц $[\text{GeO}_6]$, пик около 418 см^{-1} вызван колебаниями четырехчленного кольца $[\text{GeO}_4]$. Полоса на 545 см^{-1} соответствует колебаниям симметричной связи Ge-O-Ge в трехчленном кольце тетраэдров $[\text{GeO}_4]$, слабая полоса на 832 см^{-1} относится к колебаниям Q_n -единиц (тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ с различным числом (n) мостиковых связей) [8-10].

На спектрах КРС образцов с добавлением оксида висмута (рис. 8), присутствуют 4 полосы, на 356 см^{-1} , 460 см^{-1} , 612 см^{-1} и 834 см^{-1} . Полоса на 612 см^{-1} может быть приписана колебаниям связи Bi-O в октаэдре $[\text{BiO}_6]$ [10]. Полосы около 356 см^{-1} , 460 см^{-1} и 834 см^{-1} в висмутсодержащих стеклах соответствуют полосам на 331 см^{-1} , 418 см^{-1} и 832 см^{-1} в стеклах без висмута, т.е. происходит сдвиг полос КРС в высокочастотную область спектра, что подтверждает влияние висмута на сетку стекла.

По данным колебательной спектроскопии можно сделать вывод о том, что оксид тулия во введенных в

данной работе концентрациях не оказывает влияния на структуру стекол.

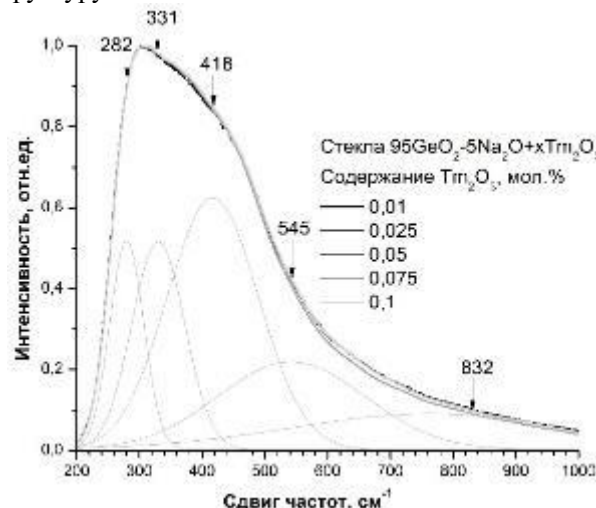


Рисунок 7. Спектры комбинационного рассеяния света стекол, не содержащих оксид висмута, с разложением на элементарные полосы

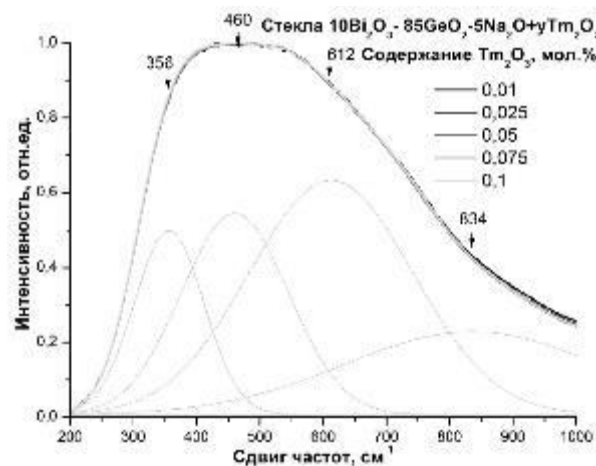


Рисунок 8. Спектры комбинационного рассеяния света стекол, не содержащих Bi_2O_3 , с разложением на элементарные полосы

Заключение

Были синтезированы натриево-германатные стекла, активированные висмутом и/или тулием. ИК-люминесценция тулия в натриево-германатных стеклах представлена интенсивной полосой на $\sim 1800\text{ нм}$ и менее интенсивной на $\sim 1500\text{ нм}$, при этом возникает перекрестная релаксация, которая объясняет большую разницу в их интенсивностях. В висмутсодержащих стеклах дополнительно наблюдается люминесценция висмутовых активных центров и эффект переноса энергии возбуждения от ВАЦ к Tm^{3+} .

Структура стекол, содержащих оксид висмута, представлена октаэдрами $[\text{BiO}_6]$ и тетраэдрами $[\text{GeO}_4]$ с различным числом мостиковых связей. Структура стекол без оксида висмута представлена трехчленными и четырехчленными кольцами тетраэдров $[\text{GeO}_4]$, в междоузлиях сетки присутствуют ионы модификатора Na^+ .

Ионы тулия слабо влияют на структуру стекол, но при этом оказывают существенное влияние на их люминесцентные характеристики.

Список литературы

1. Игнатъева Е. С. Люминесцирующие в ближней ИК-области Ga_2O_3 -содержащие германосиликатные стекла, активированные никелем / Е. С. Игнатъева, Н. В. Голубев, В.М. Машинский, В.Н. Сигаев // Успехи в химии и химической технологии. Москва, 2010. Т. 26, №6. С. 355–359.
2. Stepanova I. V. Optical properties transformations under heat and laser treatment of glasses in the Bi-Ge-O system / I. V. Stepanova, O.B. Petrova, E.M. Kolobkova [and other] // Applied Physics A, 2017. V. 614. P. 1–5.
3. Xu R. Structural origin and laser performance of thulium-doped germanate glasses / R. Xu, L. Xu, L.Hu, J. Zhang // The Journal of Physical Chemistry A, 2011. No.115. P. 14163–14167.
4. Немилов С. В. Исследование структуры стекол системы $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$ методом вискозиметрии / Неорганические материалы, 1966. Т. 2. № 2. С. 349–356.
5. Han K. Optical characterization of Tm^{3+} doped $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glasses in absence and presence of BaF_2 / K. Han, P. Zhang, Sh. Wang [and others] // Scientific reports, 2016. V. 6, No. 31207. P. 1–9.
6. Henderson G. S. Germanium coordination and the germanate anomaly / G. S. Henderson, H. M. Wang // European Journal of Mineralogy, 2002. V. 14. P. 733–744.
7. Серкина К. С. Синтез и спектральные свойства стекол в системе оксид висмута – оксид германия – оксид церия / К. С. Серкина, Л. М. Савенко, И. В. Степанова, О.Б. Петрова // Стекло и керамика, 2021. Т. 94, №4. С. 16–19.
8. Alvarado-Rivera J. Effect of CeO_2 on the Glass Structure of Sodium Germanate Glasses / J. Alvarado-Rivera, D. A. Rodriguez-Carvajal [and others] // Journal American Ceramic Society. 2014. V. 11, No. 97. P. 3494–3500.
9. Song X. $\sim 2 \mu\text{m}$ emission properties and energy transfer processes in Tm^{3+} doped $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ glass laser material / X. Song, K. Han, D. Zhou [and others] // Journal of Luminescence, 2020. V. 224, No. 117314. P. 1–6.
10. Serkina K. Bismuth-germanate glasses: synthesis, structure, luminescence, and crystallization / K. Serkina, I. Stepanova, A. Pynenkov [and others] // Ceramics, 2023. No. 6. P. 1559–1572.

УДК 666.1:666.266.5

Михайлов Ю.В., Липатьев А.С., Зиятдинова М.З., Стопкин С.И., Федотов С.С., Липатьева Т.О., Глебов И.С., Сигаев В.Н.

Фемтосекундная лазерная запись в спеченных пористых стеклах, допированных ионами самария

Михайлов Юрий Владимирович – аспирант кафедры ХТСиС; golpertm@icloud.com.

Липатьев Алексей Сергеевич – к.х.н., доцент кафедры ХТСиС;

Зиятдинова Мариям Зиннуровна – к.х.н., доцент кафедры ХТСиС;

Стопкин Семен Иванович – магистрант кафедры ХТСиС;

Федотов Сергей Сергеевич – к.х.н., доцент кафедры ХТСиС;

Липатьева Татьяна Олеговна – к.х.н., доцент кафедры ХТСиС;

Сигаев Владимир Николаевич – д.х.н., профессор кафедры ХТСиС;

Глебов Иван Сергеевич – руководитель ЛОПС;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Рассмотрены возможности использования нанопористого высококремнеземистого стекла, допированного ионами самария, в качестве носителя оптической информации. Получены образцы стекол, пропитанные в растворах нитрата самария с концентрацией 0.1-0,75М, которые впоследствии были спечены при температуре 780°C, а спеченные образцы подвергнуты обработке фемтосекундными импульсами. Установлено, что воздействие на стекло 500 и более импульсов приводит не только к формированию поляризационно-контролируемого двулучепреломления, но и к люминесценции ионов Sm^{2+} , которые образуются в результате восстановления ионов Sm^{3+} . При этом повышение частоты следования импульсов от 5 до 200 кГц способствует процессу восстановления ионов самария. Полученные результаты открывают перспективу разработки нового типа сверхплотной оптической памяти, в которой информация кодируется в параметры как двулучепреломления, так и люминесценции.

Ключевые слова: оптические свойства, фемтосекундный лазер, люминесценция, нанопористое стекло, двулучепреломление.

Femtosecond laser writing in sintered porous glasses doped by samarium ions

Mikhailov Y.V., Lipatiev A.S., Ziyatdinova M.Z., Stopkin S.I., Fedotov S.S., Lipateva T.O., Glebov I.S., Sigaev V.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The possibilities of using nanoporous high-silica glass doped with samarium ions as a carrier of optical information are considered. Glass samples impregnated in samarium nitrate solutions with a concentration of 0.1-0.75M were obtained, which were subsequently sintered at 780°C, and the sintered samples were treated with femtosecond pulses. It was found that exposure of the glass to 500 or more pulses leads not only to the formation of polarisation-controlled birefringence, but also to the luminescence of Sm^{2+} ions, which are formed as a result of the reduction of Sm^{3+} ions. At the same time, increasing the pulse repetition rate from 5 to 200 kHz favours the reduction process of samarium ions. The obtained results open the prospect of developing a new type of superdense optical memory in which information is encoded in the parameters of both birefringence and luminescence.

Keywords: optical properties, femtosecond laser, luminescence, nanoporous glass, birefringence.

Введение

Нанопористые стекла уже давно используются в качестве адсорбирующего материала. Наибольшую популярность пористые стекла приобрели благодаря компании Corning, которая запатентовала промышленный способ получения пористых стекол марки Vycor [1]. Отличительной особенностью пористых стекол является их структура, в которой размер пор можно контролировать благодаря хорошо управляемому процессу наведения нанонеоднородной структуры ликвирующего натриевоборосиликатного стекла с последующим ее селективным травлением. Варьирование параметров синтеза и получение различных показателей пористости, отражающих сформированную взаимопроникающую поровую структуру стекла,

позволяет получать образцы под конкретную задачу в широком ряду возможных применений.

На сегодняшний день нанопористые стекла используются не только в качестве адсорбентов и нанопористых фильтров, но и в микрооптике [2], в медицине [3], а также в оптических информационных технологиях [4]. Особый интерес вызывает возможность записи оптической информации в пористых стеклах, так как возможность их допирования активными центрами открывает перспективы разработки новых подходов к кодированию информации и более плотной записи. Оксидные стекла, среди которых особенно выделяется кварцевое стекло, в котором под действием фемтосекундных импульсов формируются двулучепреломляющие структуры, являются наиболее надежным материалом для долговечного хранения информации. Однако запись

двулучепреломления формы с управляемыми параметрами в объеме кварцевого стекла, как правило, требует использования множества импульсов фемтосекундного лазера [5]. Ранее было продемонстрировано, что всего несколько лазерных импульсов требуется для образования анизотропной полости в нанопористых стеклах [6, 7]. Это позволяет значительно увеличить скорость записи информации, при этом формирующиеся двулучепреломляющие структуры могут быть перезаписаны фемтосекундными импульсами [8].

Пористые стекла открывают широкие возможности в части их объемного легирования различными редкоземельными или другими люминесцирующими элементами, что потенциально может использоваться для увеличения плотности записываемой информации, так как дополнительные биты информации могут быть закодированы в параметрах люминесценции. Так, например, ранее в работе [9] были продемонстрированы возможности записи информации в нанопористом стекле, пропитанном нитратом серебра: записанная с помощью как двулучепреломления, так и люминесценции информация была считана с высокой точностью. Данная работа является продолжением исследований лазерной записи в стеклах, допированных люминесцирующими центрами.

В качестве исходного стекла использовано стекло марки ДВ-1. Ликвационную термообработку производили при 530°C в течение 72 ч. Травление производили в 3М растворе HNO_3 при 50°C в течение 94 ч. Пропитка осуществлялась в растворах нитрата самария при концентрациях 0.1–0.75М. Приготовление растворов нитрата самария производилось при комнатной температуре, предварительно был приготовлен буферный раствор на основе HNO_3 (ЧДА). Образцы выдерживали в растворе в течение 1 ч, а затем 12 часов образцы сушили на воздухе. Затем производили термическую обработку со скоростью нагрева 5°C/мин до 780°C и выдержкой при этой температуре 1 ч. Использованный режим термообработки приводил к схлопыванию пор, что выражалось в исчезновении опалесценции, присущей нанопористой структуре.

Для экспериментов по лазерной записи использовалась лазерная система FemtoLab на основе фемтосекундного лазера Pharos SP (Light Conversion Ltd.), синхронизированная с трехкоординатным трансляционным столиком ABL1000 (Aerotech Inc.). В полученных пропитанных и спеченных образцах стеклов были записаны массивы структур при варьировании числа и энергии импульсов. Для записи были выбраны две частоты следования импульсов: 5 и 200 кГц. Длительность импульсов составляла 180 фс. Фокусировка лазерного излучения на глубину около 70 мкм производилась с помощью объектива Olympus LCPLNIR50X. Полученные массивы были исследованы с помощью количественного микроанализа двулучепреломления на длине волны 546 нм, реализуемого на оптическом микроскопе с приставкой Cri Abrio Microbirefringence.

Люминесценция записанных структур регистрировалась с помощью микроспектрометра NTegra Spectra при возбуждении люминесценции на длине волны 488 нм с помощью аргонового лазера.

В образцах стеклов после термообработки для всех концентраций растворов пропитки можно четко наблюдать пики соответствующие люминесценции ионов самария Sm^{3+} (рис. 1). При этом даже один лазерный импульс приводит к фиксируемым изменениям в спектре люминесценции (рис. 1, спектр б), что можно использовать для записи информации. При воздействии 500 и более импульсов можно наблюдать появление новых полос в области 690 нм (рис. 1, спектр в), которые соответствуют ионам самария Sm^{2+} [10]. Последнее подтверждает то, что под действием фемтосекундных импульсов происходит восстановление ионов Sm^{3+} в Sm^{2+} , возможность которого ранее была показана для стеклов алюмооборатной и других систем [10 - 12]. Установлено, что повышение частоты следования импульсов с 5 до 200 кГц является благоприятствующим фактором для восстановления ионов самария.

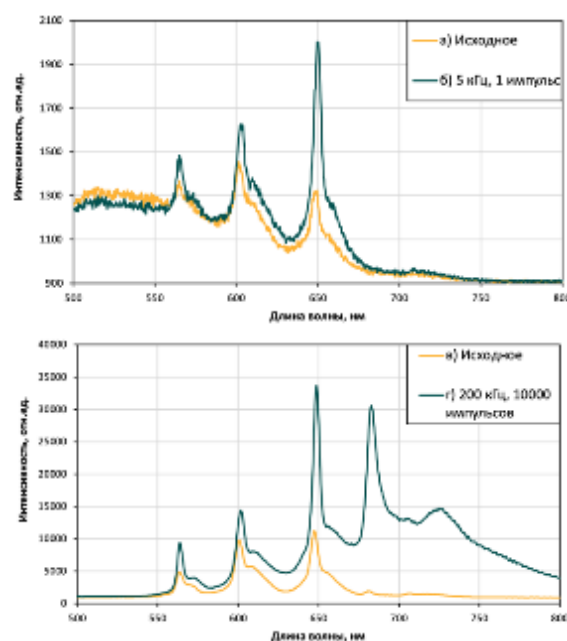


Рис.1. Спектры люминесценции вокселей в объеме стекла, пропитанного в 0,75М растворе нитрата самария, до (а) и после лазерной обработки при 5 кГц 1 импульсе (б); до (в) и после лазерной обработки при 200 кГц 10000 импульсах (г). Энергия каждого импульса 200 нДж.

Несколько сотен импульсов требуется для формирования в спеченных пористых стеклах поляризационно-контролируемого двулучепреломления (рис.2). Это косвенным образом подтверждает отсутствие нанопор в синтезированных образцах. Таким образом, с одной стороны, запись в параметры двулучепреломления требует больше времени, с другой стороны, спеченное монолитное стекло обладает существенно более высокой стойкостью к температурам и окружающей среде. Как

и для кварцевого стекла [13], уровнем фазового сдвига двулучепреломления записанных в образцах стекол структур можно гибко управлять путем изменения либо количества, либо энергии импульсов. Был измерен уровень фазового сдвига двулучепреломления для каждой точки. Оказалось,

что при 500 импульсах в области 40-120 нДж энергии уровень фазового сдвига находится не ниже 6 нм, при этом при повышении количества импульсов до 1000 импульсов уровень фазового сдвига не опускается ниже 8 нм на всей области энергии, а также достигает 27 нм при энергии 120 нДж.

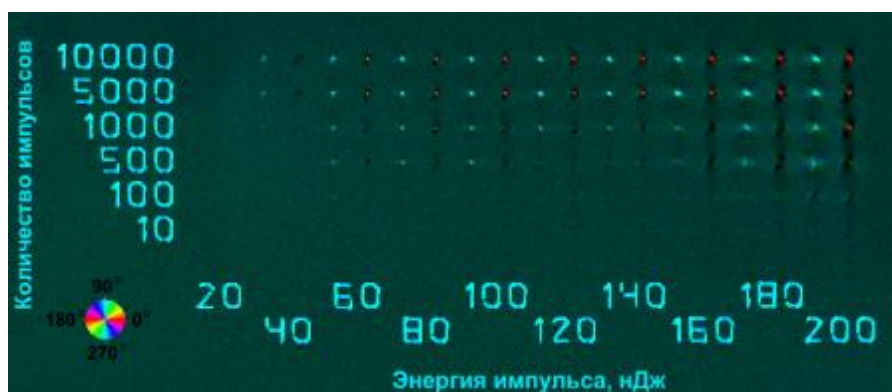


Рис. 2. Псевдоцветовые карты ориентации медленной оси двулучепреломления структур, записанных при частоте следования импульсов 5 кГц при различном числе и энергии импульсов.

Таким образом, в данной работе показана возможность лазерной записи информации в спеченных нанопористых стеклах, допированных ионами самария. Установлено, что при воздействии более 500 импульсов в объеме стекла происходит восстановление ионов самария с Sm^{3+} в Sm^{2+} , что открывает возможность кодировать информацию как в параметры люминесценции (интенсивность и тип люминесцирующего центра), так и в параметры двулучепреломления (фазовый сдвиг и ориентация медленной оси двулучепреломления).

*Работа выполнена при поддержке Российского
научного фонда (грант № 22-79-10231).*

Список литературы

1. H.P. Hood, M.E. Nordberg, US Patent 2106744 (1934)
2. Jinan Xia, Danping Chen, Jiarong Qiu, Congshan Zhu. Rare-earth-doped silica microchip laser fabricated by sintering nanoporous glass. Optics Letter, 2005. Vol. 30, № 1, pp. 47-49.
3. Emmert M. et al. Modulation of mammalian cell behavior by nanoporous glass //Advanced biology. – 2021. – Т. 5. – №. 7. – С. 2000570.
4. Jinan Xia, Danping Chen, Jiarong Qiu, Congshan Zhu. Rare-earth-doped silica microchip laser fabricated by sintering nanoporous glass. Optics Letter, 2005. Vol. 30, № 1, pp. 47-49.
5. Y. Shimotsuma, P.G. Kazansky, J. Qiu, K. Hirao. Self-assembled nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses. Physical review letters, V. 91, pp. 247405 1-4, 2003
6. A.S. Lipatiev, S.S. Fedotov, A.G. Okhrimchuk, S.V. Lotarev, A.M. Vasetsky, A.A. Stepko, G.Yu. Shakhgildyan, K.I. Piyanzina, I.S. Glebov, V.N. Sigaev. Multilevel data writing in nanoporous glass by a few femtosecond laser pulses. Applied Optics, Vol. 57, pp. 978-982, 2018
7. Fedotov S. S. et al. Laser-induced cavities with a controllable shape in nanoporous glass //Optics Letters. – 2020. – Т. 45. – №. 19. – С. 5424-5427.
8. Федотов С. С. и др. Формирование нанорешеток и перезапись двулучепреломляющих структур в нанопористом стекле // Неорганические материалы. – 2023. – Т. 59. – №. 6. – С. 677-681.
9. Lipatiev A. S. et al. Silver-doped porous glass for advanced optical data storage based on ultrafast laser nanostructuring //Microporous and Mesoporous Materials. – 2024. – С. 113036.
10. Kojima K. et al. Optical spectra of Sm^{3+} and Sm^{2+} in chloride glass //Journal of Luminescence. – 2000. – Т. 87. – С. 697-698.
11. Nishida D. et al. Reduction of Sm^{3+} to Sm^{2+} by an intense femtosecond laser pulse in solution //The Journal of Physical Chemistry A. – 2010. – Т. 114. – №. 18. – С. 5648-5654
12. Vahedi S. et al. X-ray induced Sm^{3+} to Sm^{2+} conversion in fluorophosphate and fluoroaluminate glasses for the monitoring of high-doses in microbeam radiation therapy //Journal of Applied Physics. – 2012. – Т. 112. – №. 7.
13. Zhang J. et al. Seemingly unlimited lifetime data storage in nanostructured glass //Physical review letters. – 2014. – Т. 112. – №. 3. – С. 033901.

УДК 666.1.001.5

Озерова А.И., Ветчинников М.П., Зиятдинова М.З., Стопкин С.И., Липатьев А.С., Сигаев В.Н.

О влиянии температуры отжига на двулучепреломление в оптических кварцевых стеклах

Озерова Анна Игоревна – студент 2 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, инженер кафедры химической технологии стекла и ситаллов;
 ozerova.a.i@muctr.ru;

Ветчинников Максим Павлович – к.х.н, ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

Зиятдинова Мариям Зиннуровна – к.х.н, ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

Стопкин Семён Иванович - студент 2 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, инженер кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

Липатьев Алексей Сергеевич – к.х.н, доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

Сигаев Владимир Николаевич - д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов;

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Рассмотрено влияние температуры отжига на интенсивность и равномерность снижения напряжений в оптических кварцевых стеклах марки КУ-1. Определен диапазон температур, при котором возможно количественное снижение двулучепреломления до значений около 1 нм/см с максимально равномерным распределением по всему объему стекла.

Ключевые слова: двулучепреломление, отжиг стекла, оптическое кварцевое стекло.

On the influence of annealing temperature on birefringence in optical quartz glasses

Ozerova A.I., Vetchinnikov M.P., Ziyatdinova M.Z., Stopkin S.I., Lipatiev A.S., Sigaev V.N.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The effect of the annealing temperature on the intensity and uniformity of stress relaxation in KU-1 optical quartz glass is considered. A temperature range has been determined at which it is possible to quantitatively reduce birefringence to values of about 1 nm/cm with the most uniform distribution over the entire volume of the glass.

Key words: birefringence, glass annealing, optical quartz glass.

Введение

Стремительное развитие методики фемтосекундного лазерного модифицирования (ФЛМ) сделало возможным применение оптически прозрачных диэлектриков в качестве новых элементов оптики, фотоники, оптоэлектроники и микрофлюидики, таких как конвертеры поляризации [1,2], волноводные каналы [3,4], «лаборатории-начипе» [5], а также для реализации долговечной оптической памяти [6,7]. Модифицирование структуры таких сред происходит в результате нелинейного характера поглощения сверхкоротких лазерных импульсов. В результате подобного взаимодействия в объеме модифицируемого материала могут происходить различные эффекты, такие как локальное изменение показателя преломления, формирование микро- и нанокристаллов [8,9] или образование нанопериодических структур («нанорешеток») [10,11].

Применение методики ФЛМ предъявляет высокие требования к качеству облучаемого материала. Одним из наиболее строго контролируемых параметров является уровень внутренних напряжений, количественно характеризуемый величиной двулучепреломления проходящего через материал плоскополяризованного света. Для корректной записи и функционирования лазерно-индуцированных модификаций облучаемый материал должен характеризоваться минимально

возможными значениями двулучепреломления, близкими к 1-2 нм/см.

Одним из наиболее интересных и перспективных объектов для лазерной микрообработки является оптическое кварцевое стекло. Согласно ГОСТ 15130-86 [12] оптические кварцевые стекла, относящиеся к наивысшей категории по величине двулучепреломления, должны характеризоваться значениями, не превышающими 10 нм/см. В этой связи разработка подхода, направленного на снижение уровня двулучепреломления в оптических кварцевых стеклах до значений, не превышающих 1-2 нм/см по всему объему материала, является актуальной задачей.

В данной работе представлены результаты исследования возможности снижения двулучепреломления до заданных значений в оптических кварцевых стеклах марки КУ-1 с применением классической для оптического стекловарения методики тонкого отжига при температурах 900-1000 °С.

Экспериментальная часть и анализ результатов

Для проведения исследования были использованы образцы оптического кварцевого стекла марки КУ-1, габаритные размеры которых составляли 20х20х10мм (ДхШхТ). Перед проведением термической обработки образцы стекол были изучены методом оптической поляриметрии с

использованием полярископа-поляриметра ПКС-250 и системы анализа двулучепреломления на основе оптического микроскопа Olympus BX51, оснащенного приставкой для микроанализа двулучепреломления Abrio Microbirefringence. Измерения значений двулучепреломления производились с четырех различных точек образца, в соответствии со схемой, представленной на рисунке 1. Результаты исследования исходных образцов (Таблица 1) показали, что величина двулучепреломления во всех случаях не превышает 10 нм/см, что говорит о их соответствии требованиям ГОСТ 15130-86 [12] для оптических кварцевых стекол наивысшей категории 01.

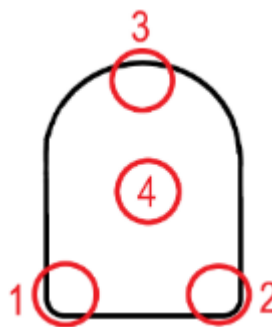


Рис. 1. Схематический вид образцов кварцевого стекла и области для измерения двулучепреломления

Таблица 1. Результаты измерения величины двулучепреломления образцов стекол кварцевого оптического стекла марки КУ-1

Температура отжига, °С		Точка 1, нм/см	Точка 2, нм/см	Точка 3 нм/см	Точка 4, нм/см
1000	Исходное стекло	3,8±0,6	4,1±0,9	7,1±0,7	3,4±0,8
	Напряженное стекло	38,1±4,8	36,2±3,6	28,7±2,8	20,1±2,9
	Отожженное стекло	0,5±0,3	0,9±0,4	0,4±0,4	0,8±0,4
950	Исходное стекло	4,1±0,2	3,9±0,1	7,2±0,2	3,4±0,6
	Напряженное стекло	39,6±3,9	35,2±3,1	34,1±2,4	19,6±3,7
	Отожженное стекло	1,1±0,5	1,1±0,7	1,1±0,6	0,9±0,5
925	Исходное стекло	3,8±0,8	9,1±0,7	7,1±0,6	2,2±0,1
	Напряженное стекло	35,1±2,7	33,8±2,9	31,7±1,4	20,6±1,1
	Отожженное стекло	16,2±1,2	17,7±1,8	6,7±1,7	2,0±1,0
900	Исходное стекло	2,9±0,1	5,4±0,1	2,2±0,3	4,1±0,2
	Напряженное стекло	37,8±3,6	38,4±3,5	27,5±2,4	20,7±3,6
	Отожженное стекло	21,2±1,6	20,4±3,5	3,0±0,7	2,9±1,0

Создание более интенсивных напряжений в образцах исследуемых стекол осуществлялось путем термоудара. Для этого образцы помещались в рабочую камеру электрической варочной печи с SiC нагревательными элементами на кварцевую подложку при температуре 1250°С и выдерживались там в течение 5 минут. После этого образцы извлекались из печи и погружались в сосуд с дистиллированной водой комнатной температуры. Проведение описанной процедуры привело к возрастанию уровня двулучепреломления в стеклах, причем наибольший прирост был характерен для точек 1-3, находящихся вблизи краев образца. Подобная тенденция очевидно связана с недостаточно равномерным прогревом стекол.

Отжиг стекол с целью релаксации наведенных напряжений производился в муфельной печи, оснащенной платиновой термопарой по температурно-временным режимам, представленным на рисунке 2. Тщательно подготовленные образцы стекол сперва укладывались на кварцевую подложку, а затем устанавливались на керамическое основание рабочей камеры печи при комнатной температуре. Температуры отжига выбирались относительно значения верхней температуры отжига для оптических кварцевых стекол марки КУ-1 и составили 1000 °С, 950 °С, 925 °С, 900 °С с

выдержкой при данных температурах в течение 1 часа. Охлаждение стекол производилось в два этапа – сперва производилось медленное охлаждение на 100 °С относительно температуры отжига в течение 3 часов, после чего образцы инерционно охлаждались в печи до достижения комнатной температуры.

Результаты изучения отожженных стекол показали высокую эффективность режимов 1 и 2, для которых температура выдержки составляла 1000 и 950 °С, соответственно (Таблица 1). Величина двулучепреломления для стекол, обработанных при данных режимах, была снижена до значений, не превышающих 1 нм/см, для всех точек, для которых производились измерения. При обработке стекол по режимам 3 и 4 значения двулучепреломления были значительно выше и характеризовались меньшей однородностью. Максимальные значения, которые были достигнуты в точках 1 и 2, составляли 17-21 нм. При этом в точках 3 и 4 удалось добиться снижения двулучепреломления до величин 3-7 нм/см.

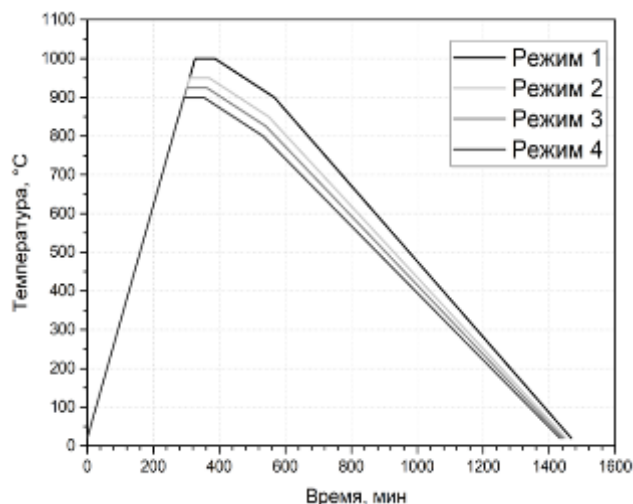


Рис. 2. Температурно-временные режимы отжига образцов стекол

Повышенную эффективность режимов отжига 1 и 2 можно объяснить большей близостью используемых температур к значению верхней температуры отжига для стекол данной марки, которая составляет 1080 °C. Нагрев стекол до температур 950-1000 °C с последующей выдержкой в течение 1 ч способствует однородному прогреву образцов по всему их объему, равномерность которого очевидно сохраняется и при их охлаждении, что приводит к однородному снижению уровня двулучепреломления. При снижении температуры отжига до 900-925 °C релаксация напряжений становится менее эффективной ввиду возрастания разницы с верхней температурой отжига, а также снижения равномерности прогрева и охлаждения образцов. По всей видимости при использовании данных режимов вклад в нарушение однородности также начинают вносить процессы теплообмена с керамическим основанием печи, на котором располагались исследуемые образцы, в результате чего уровень напряжений в точках 3 и 4 для отожженных стекол был выше.

Заключение

Таким образом, в результате проведенного исследования было установлено влияние температур отжига на величину двулучепреломления в кварцевых оптических стеклах марки КУ-1 и определены режимы, использование которых позволяет добиться релаксации напряжений до значений около 1 нм/см, что удовлетворяет требованиям к стеклам, используемым для лазерного микромодифицирования.

Список литературы

1. Fedotov S. S. et al. Direct writing of birefringent elements by ultrafast laser nanostructuring in multicomponent glass // *Applied Physics Letters*. – 2016. – Т. 108. – №. 7.
2. J Ari, M Cavillon, M Lancry, B Poumellec Polarization-dependent orientation of LiNbO₃: Eu³⁺ nanocrystals using ultrashort laser pulses in borosilicate glasses // *Advanced Optical Technologies*. – 2023. – Т. 12. – С. 1237570.
3. Okhrimchuk A. et al. Femtosecond laser writing of the depressed cladding buried channel waveguides in ZnS crystal // *Mid-Infrared Coherent Sources*. – Optica Publishing Group, 2018. – С. MM3C. 7.
4. Lipatiev A. S. et al. Ultrafast-Laser-Induced Tailoring of Crystal-in-Glass Waveguides by Precision Partial Remelting // *Micromachines*. – 2023. – Т. 14. – №. 4. – С. 801.
5. Jayne R. K. et al. Direct laser writing for cardiac tissue engineering: a microfluidic heart on a chip with integrated transducers. / R. K. Jayne [et al] // *Lab on a Chip*. – 2021. – Т. 21. – №. 9. – С. 1724-1737.
6. Lei Y. et al. Ultrafast laser nanostructuring in transparent materials for beam shaping and data storage // *Optical Materials Express*. – 2022. – Т. 12. – №. 9. – С. 3327-3355.
7. Wang H. et al. 100-Layer error-free 5D optical data storage by ultrafast laser nanostructuring in glass // *Laser & Photonics Reviews*. – 2022. – Т. 16. – №. 4. – С. 2100563.
8. Shakhgildyan G. Y. et al. Microstructure and optical properties of tracks with precipitated silver nanoparticles and clusters inscribed by the laser irradiation in phosphate glass // *Ceramics International*. – 2021. – Т. 47. – №. 10. – С. 14320-14329.
9. Vetchinnikov M. P. et al. Femtosecond direct laser writing in silicate glasses doped with silver and cadmium sulfide // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2019. – Т. 1199. – №. 1. – С. 012028.
10. Shimotsuma Y. et al. Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses // *Physical review letters*. – 2003. – Т. 91. – №. 24. – С. 247405.
11. Dai Y. et al. Femtosecond laser induced rotated 3D self-organized nanograting in fused silica // *Optics Express*. – 2012. – Т. 20. – №. 16. – С. 18072-18078.
12. ГОСТ 15130-86 Стекло кварцевое оптическое. Общие технические условия. : дата введения 01.01.1988. – Москва : ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ, 1999. – 31 с.

УДК: 666.1

Спицына Ю.В., Липатьев А.С., Стопкин С.И., Михайлов Ю.В., Федотов С.С., Сигаев В.Н., Глебов И.С.

Возможности высокоскоростного и низкоскоростного лазерного термоуплотнения нанопористых стекол

Спицына Юлия Витальевна – магистрант кафедры ХТСиС, spitsyna.i.v@muctr.ru

Липатьев Алексей Сергеевич – к.х.н., доцент кафедры ХТСиС;

Стопкин Семён Иванович – магистрант кафедры ХТСиС;

Михайлов Юрий Владимирович – аспирант кафедры ХТСиС;

Федотов Сергей Сергеевич – к.х.н., доцент кафедры ХТСиС;

Сигаев Владимир Николаевич – д.х.н., профессор, завидущей кафедры ХТСиС;

Глебов Иван Сергеевич – руководитель ЛОПС.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, г. Москва, 125047, Миусская пл., д. 9

Представлен метод получения однородного монокристаллического слоя на поверхности пористого стекла (ПС) посредством сканирования поверхности излучением CO₂-лазера. Рассмотрены высокоскоростные и низкоскоростные режимы лазерного термоуплотнения. Установлены зависимости ширины полосы и толщины термоуплотненного слоя от параметров лазерного пучка и скорости его сканирования. Получены образцы ПС, поверхность которых представляла собой однородный монокристаллический слой толщиной до 25 мкм. Показаны возможности как записи двулучепреломляющих вокселей фемтосекундными лазерными импульсами в объёме ПС через термоуплотненную поверхность, так и термоуплотнения ПС с предварительно записанными вокселями без заметного изменения последних.

Ключевые слова: пористое стекло, CO₂-лазер, термоуплотнение.

Potentials of high-speed and low-speed laser thermal sealing of nanoporous glasses

Spitsyna Yu.V., Lipatiev A.S., Stopkin S.I., Mikhailov Yu.V., Fedotov S.S., Sigaev V.N., Glebov I.S.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

A method of obtaining a homogeneous monolithic layer on the surface of porous glass (PG) by scanning the surface with CO₂-laser radiation is presented. High-speed and low-speed modes of laser heat sealing are considered. Dependences of the band width and thickness of the heat-sealed layer on the parameters of the laser beam and its scanning speed are established. PG samples were obtained, the surface of which was a homogeneous monolithic layer up to 25 μm thick. The possibilities of both recording birefringent voxels by femtosecond laser pulses in the volume of PG through the thermosolidified surface and thermosolidification of PS with pre-recorded voxels without their degradation are shown.

Keywords: porous glass, CO₂-laser, thermal sealing.

Введение

Стекло находит применение во множестве областей науки и промышленности. В связи с тенденцией на миниатюризацию устройств возникает потребность в материалах, пригодных для изготовления фотонных интегральных микросистем, микроаналитических и сенсорных устройств и пр.

В последнее время всё чаще проявляется интерес к пористым высококремнеземистым стеклам (ПС), которые перспективны для создания матриц фотонных элементов, активных лазерных сред, оптической памяти [1]. Из-за развитой поверхности поровой структуры, большой свободной энергии, наличию незамкнутых -Si-O- связей ПС относятся к термодинамически неустойчивым средам и, как следствие, они обладают высокой склонностью к адсорбции примесей и газов из окружающей среды, что приводит к изменению с течением времени их оптических свойств. Поэтому методами фотофизического и термохимического воздействия лазерным излучением можно легко управлять их поровой структурой и свойствами.

В данной работе исследованы возможности локального уплотнения поверхности ПС при воздействии на нее излучением CO₂-лазера при высоких [2] и низких [3] скоростях для создания на поверхности однородного бездефектного и беспористого слоя и его влияние на запись двулучепреломляющих вокселей фемтосекундным лазерным пучком.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала для исследования было использовано высококремнеземистое нанопористое стекло без добавок, синтез которого был описан авторами данной статьи [4]. Для термоуплотнения использовался углекислотный лазер с воздушно-охлаждаемой трубкой DAVI 30W с гальвосканатором и фокусирующей f-theta линзой модели SL1-10.6-110-150Z-LP фирмы Wavelength Opto-Electronic Co., которая была изготовлена из селенида цинка с высоким пропусканием на длине волны 10600 нм. F-

theta линза по измерениям имела фокусное расстояние ~ 157 мм и рабочее поле 110×110 мм.

Для определения оптимального режима работы CO_2 -лазерной установки были определены параметры, влияющие на ширину и глубину термоуплотненного слоя.

Значительное влияние на толщину слоя оказывает дефокусное расстояние (Δf), потому что оно позволяет снизить плотность мощности за счет увеличенного пятна расходящегося после перетяжки лазерного пучка, т.к. плотность мощности излучения

определяется отношением средней мощности пучка к размеру пятна на поверхности образца. Это в свою очередь, снижает вероятность абляции (лазерного испарения материала) из-за перегрева поверхностного слоя стекла малой площади.

Полученные единичные треки были изучены под оптическим микроскопом Olympus BX51 (в режиме отражённого света), и определены их линейные размеры, а также визуально была проведена оценка качества поверхности. На рисунке 1 синим выделены режимы, вызывающие абляцию поверхности.

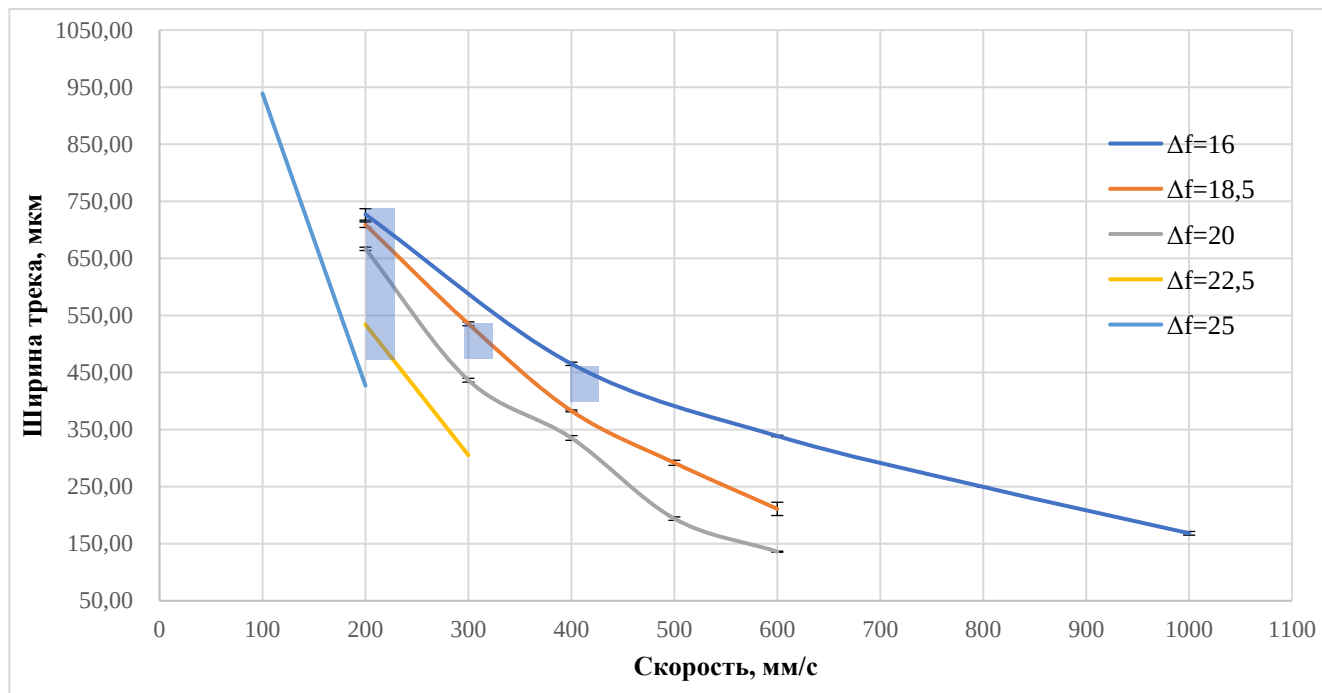


Рис. 1. График зависимости ширины треков от скорости при различных значениях дефокусировки пучка Δf и мощности лазера 100%

С увеличением дефокуса уменьшается ширина треков, но вместе с этим уменьшается вероятность появления абляции поверхности на относительно низких скоростях сканирования лазерным пучком. Такая зависимость свидетельствует о наличии тенденции, при которой сочетание высоких значений дефокуса и низкой скорости могут привести к получению того же результата, как и при режиме работы при малых значениях дефокуса и высокой скорости.

Толщина термоуплотненного слоя при высокоскоростном режиме (400 мм/с, мощность 100%) не превышала величины в 20 мкм. Сканирование поверхности ПС на высоких скоростях не позволило получить термоуплотненный слой без микротрещин.

Низкоскоростные режимы (40 мм/с, мощность 100%) позволили увеличить толщину получаемого слоя при выбранных оптимальных параметрах лазерной штриховки поверхности примерно в 1,5 раза.

Установлены режимы лазерного воздействия на поверхность ПС, при которых формируется плотный поверхностный слой беспористого стекла, герметичность которого была подтверждена путём нанесения на термоуплотненный участок капли дистиллированной воды, которая оставалась на

поверхности без впитывания в пористую структуру образца (рис. 2).

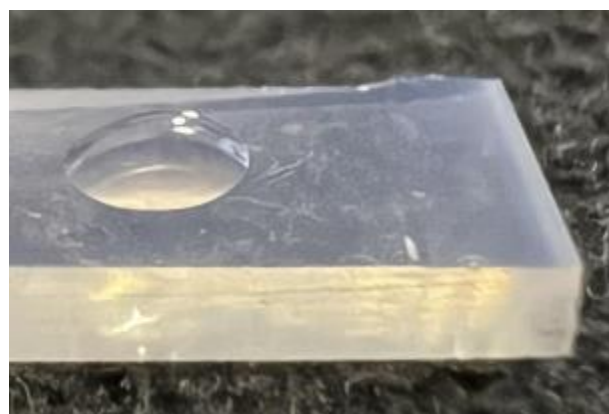


Рис. 2. Фотография термоуплотненного участка образца ПС с нанесенной на него каплей воды.

Установлено, что качество поверхности существенно улучшается при увеличении числа проходов лазерного пучка, что показано сопоставлением поверхностей после однократной и пятикратной лазерной обработки одного и того же участка. С увеличением числа повторений

наблюдается уменьшение шероховатости и дефектности поверхности, а также увеличение ее однородности.

Данный вариант многократного прохождения улучшает качество поверхности, но не влияет на её герметичность, поскольку капля дистиллированной воды в обоих случаях сохранялась на поверхности и не проникала в объём ПС. Многократная обработка поверхности требует значительно больших затрат времени и энергии, но обеспечивает более низкую шероховатость термоуплотненной поверхности образца.

На полученных образцах ПС стекла с уплотненным поверхностным слоем была изучена возможность как записи двулучепреломляющих вокселей фемтосекундными лазерными импульсами в объёме ПС через термоуплотненную поверхность, так и термоуплотнения ПС с предварительно записанными вокселями. В данном случае источником лазерного излучения является фемтосекундный регенеративный усилитель Pharos SP (Light Conversion Ltd.), работающий на длине волны 1030 нм. На рисунке 3 представлены кластеры, подтверждающие обе эти возможности без потери качества записи.

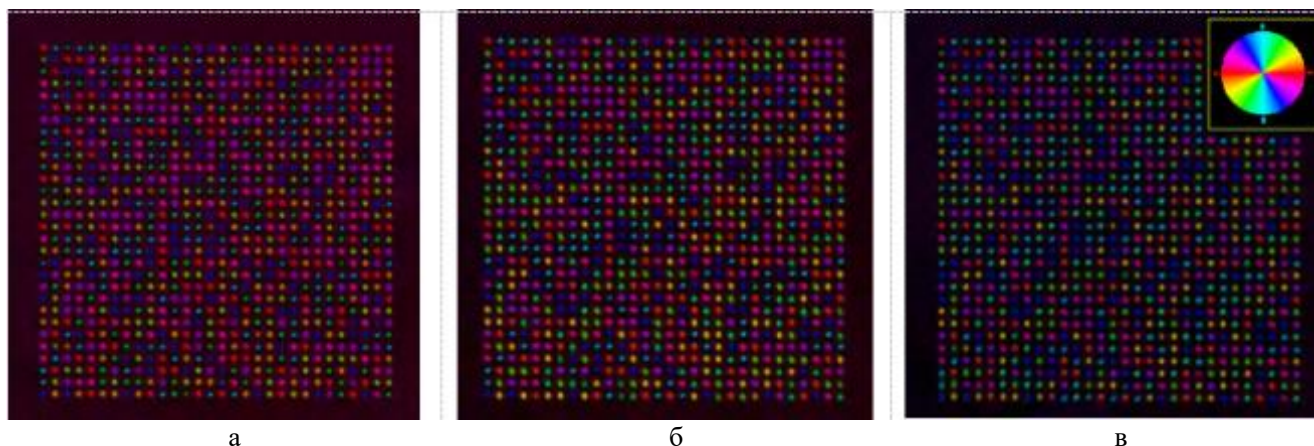


Рис. 3. Фотографии в режиме псевдоцветного отображения ориентации медленной оси двулучепреломления кластеров информации из двулучепреломляющих вокселей, записанный в объёме пористого стекла: а) до термоуплотнения; б) в термоуплотненном слое; в) после термоуплотнения. Расстояние между вокселями 2 мкм.

Таким образом, в работе изучены возможности термоуплотнения поверхности пористого стекла с помощью CO_2 -лазера. Продемонстрировано успешное формирование термоуплотненного слоя и показано, что его можно создавать не только перед записью, но и после записи информации, т.к. толщина слоя не превышает 50 мкм.

Выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-79-10231.

Список литературы

1. Silver-doped porous glass for advanced optical data storage based on ultrafast laser nanostructuring / Lipatiev A. S. [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. 2024. P. 113036.
2. Laser beam polishing of quartz glass surfaces / Hildebrand J. [et al.] // Physics Procedia. 2011. V. 12. P. 452-461.
3. Wissenbach K. Tailored light 2. Laser application technology. 2009.
4. Multilevel data writing in nanoporous glass by a few femtosecond laser pulses / Lipatiev A. S. [et al.] // Applied optics. 2018. V. 57. № 4. P. 978-982.

УДК 666.1:666.266.5

Стопкин С.И., Михайлов Ю.В., Липатьев А.С., Федотов С.С., Липатьева Т.О., Глебов И.С., Сигаев В.Н.

Высокая величина фазового сдвига двулучепреломления для однослойных структур, записанных в нанопористом стекле фемтосекундными импульсами

Стопкин Семен Иванович – магистрант кафедры ХТСиС; stopkin.s.i@muctr.ru.

Михайлов Юрий Владимирович – аспирант кафедры ХТСиС;

Липатьев Алексей Сергеевич – к.х.н., доцент кафедры ХТСиС;

Федотов Сергей Сергеевич – к.х.н., доцент кафедры ХТСиС;

Липатьева Татьяна Олеговна – к.х.н., доцент кафедры ХТСиС;

Глебов Иван Сергеевич – руководитель ЛОПС;

Сигаев Владимир Николаевич – д.х.н., профессор кафедры ХТСиС;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье показаны результаты фемтосекундной записи двулучепреломляющих структур в высококремнеземистом нанопористом стекле. Были получены образцы нанопористого стекла, в которых с помощью фемтосекундных лазерных импульсов были записаны двулучепреломляющие площадки. Установлено, что величина фазового сдвига двулучепреломления растет при увеличении энергии импульса и плотности импульсов. Достигнуто максимальное значение фазового сдвига в 1190 нм на длине волны 1030 нм. Это открывает возможность быстрой записи таких элементов фазовой оптики, как конвертеры поляризации, что было успешно продемонстрировано для лазера, генерирующего на длине волны 1030 нм.

Ключевые слова: нанопористое стекло, двулучепреломление, фемтосекундный лазер, конвертер поляризации

High magnitude of birefringence phase shift for single-layer structures recorded in nanoporous glass by femtosecond pulses

Stopkin S.I., Mikhailov Yu.V., Lipatiev A.S., Fedotov S.S., Lipateva T.O., Glebov I.S., Sigaev V.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The letter presents the results of femtosecond laser writing of birefringent structures in high-silica nanoporous glass. Samples of nanoporous glass were obtained, in which birefringent squares were inscribed by femtosecond laser pulses. It was found that the retardance value of birefringence increases with increasing pulse energy and pulse density per micrometer and reaches a maximum value of 1190 nm at a wavelength of 1030 nm. This opens up the possibility of fast writing of such phase optics elements as polarization converters, which was demonstrated in this paper.

Keywords: nanoporous glass, birefringence, femtosecond laser, polarization converter

Введение

Последние достижения в области фемтосекундных лазеров открывают возможности для пространственного селективного наноструктурирования прозрачных материалов благодаря механизму нелинейного поглощения. Плотные сфокусированные фемтосекундные лазерные импульсы могут индуцировать нанопериодические структуры в объеме кварцевого стекла, называемые нанорешетками, которые обладают поляризационно зависимым двулучепреломлением формы [1]. Возможность точного контроля величины фазового сдвига и ориентации медленной оси двулучепреломления открывает путь к созданию геометрической фазовой оптики [2], а также поляризационных преобразователей [3]. Однако для формирования нанорешеток в кремниевом стекле и других оксидных стеклах требуется десятки лазерных импульсов [1, 4], и поиск новых двулучепреломляющих структур, которые могут быть индуцированы лазером всего несколькими импульсами, все еще продолжается. Например, недавно был обнаружен новый тип двулучепреломляющих структур, состоящий из вытянутых нанопор или отдельных наноплоскостей, в

кварцевом стекле [3]. С другой стороны, в нанопористом стекле (НПС) была показана быстрая запись двулучепреломления формы всего за 2-3 лазерных импульса [5]. Это открывает путь к использованию нанопористых стеклообразных материалов для записи оптических элементов с высоким фазовым сдвигом. В данной работе мы исследуем прямую лазерную запись фазовых элементов в нанопористом стекле.

Экспериментальная часть

В качестве источника лазерного излучения использовался фемтосекундный регенеративный усилитель Pharos SP (Light Conversion Ltd.), работающий на длине волны 1030 нм. Частота повторения импульсов изменялась от 10 кГц до 1 МГц, энергия импульса от 400 до 1800 нДж, скорость сканирования лазерным пучком от 1 до 100 мм/с. Длительность импульса была постоянна и составляла 180 фс. Запись осуществлялась на трехкоординатном трансляционном столике ABL1000 (Aerotech Inc.). Фокусировка лазерного излучения вглубь образца производилась с помощью асферической линзы с числовой апертурой 0,16.

Образцы НПС были получены путем травления подвергнутого ликвации натрия боросиликатного

стекла марки ДВ-1. Исследование пористой структуры производилось с помощью метода ВЈН на основе кривой десорбции азота при 77 К. Средний диаметр пор составил около 9 нм (рис. 1).

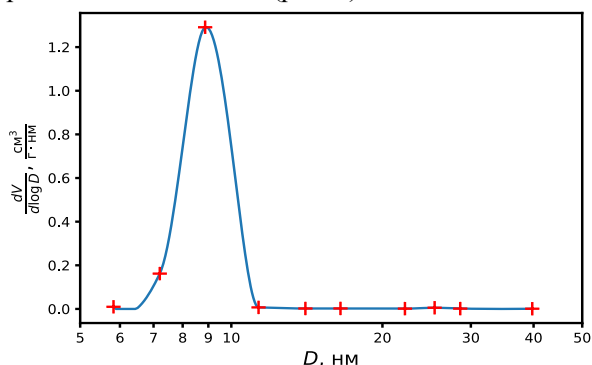


Рис.1. Кривая распределения объема пор (V) по их размерам (D).

Исследование двулучепреломления записанных площадок производилось с помощью микроскопа Olympus BX51 с совмещенным анализатором спектра Yokogawa AQ6370D в диапазоне длин волн от 800 до 1600 нм. Измерение фазового сдвига было осуществлено по спектроскопической методике [6]: двулучепреломляющие площадки помещались между двумя поляризаторами, повернутыми под углом 45° относительно медленной оси двулучепреломления. Затем для каждой площадки были получены спектры при параллельных и скрещенных поляризаторах. Дисперсия фазового сдвига рассчитывалась с помощью минимизации среднего квадратичного отклонения функции модели дисперсии (1) от нормализованного от 0 до 1 экспериментального спектра.

$$\phi(\lambda) = \frac{A}{\lambda} + \frac{B}{\lambda^3} + \frac{C}{\lambda^5} + D\lambda, \quad (1)$$

где ϕ – функция фазового сдвига от длины волны, λ – длина волны,

A, B, C, D – коэффициенты модели.

Величины фазового сдвига приведены для длины волны измерения 1030 нм.

В НПС записаны серии двулучепреломляющих площадок размерами 300x300 мкм, состоящих из набора параллельных треков. Затем были построены псевдоцветовые карты зависимости фазового сдвига от параметров лазерного излучения, из которых видно, что при увеличении энергии импульса и частоты повторения импульсов, а также при уменьшении скорости сканирования (т.е. увеличении числа импульсов на микрометр длины) величина фазового сдвига растет (рис. 2, 3).

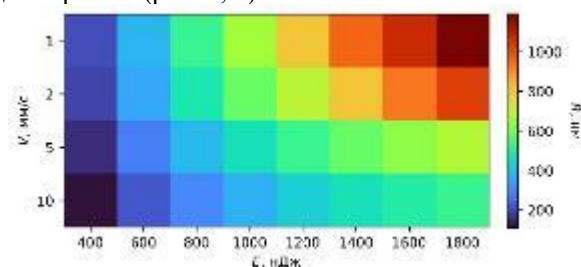


Рис.2. Псевдоцветовая карта зависимости фазового

сдвига (R) от энергии импульса (E) и скорости сканирования (V) при частоте повторения 10 кГц.

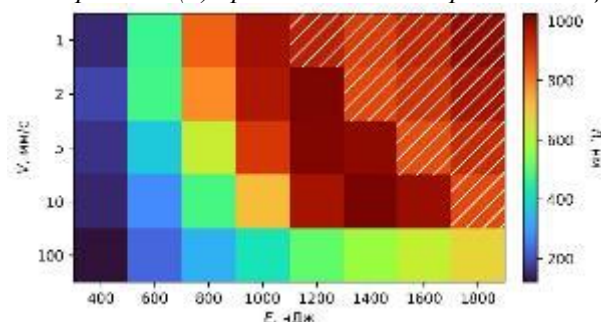


Рис.3. Псевдоцветовая карта зависимости фазового сдвига (R) от энергии импульса (E) и скорости сканирования (V) при частоте повторения 100 кГц. Штриховкой показаны неоднородные площадки.

При частоте повторения импульсов 10 кГц величина фазового сдвига достигает 1190 нм (2.31π рад) при энергии импульса 1800 нДж и скорости сканирования 1 мм/с, что является рекордным для однослойных двулучепреломляющих структур в стеклах. При повышении частоты повторения величина фазового сдвига растет быстрее при увеличении энергии импульса, однако не превышает значения для 10 кГц. Также, при высоких значениях частоты повторения (100 кГц и более) и энергии импульса, сами двулучепреломляющие площадки становятся неоднородными.

Для демонстрации быстрой записи двулучепреломляющих структур в объеме НПС была произведена запись конвертера поляризации, работающего на длине волны 1030 нм и имеющего фазовый сдвиг в половину волны (рис. 4). Время записи однослойного конвертера диаметром 6 мм при скорости сканирования 4 мм/с составило 2 часа.

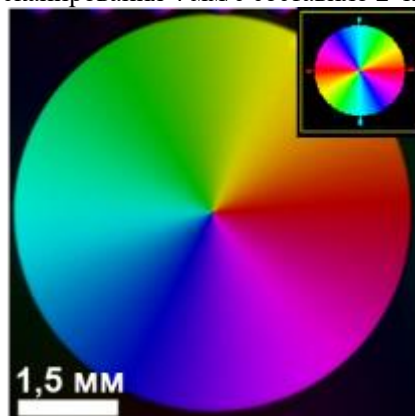


Рис.4. Псевдоцветовая карта ориентации медленной оси двулучепреломления записанного конвертера поляризации из линейной в радиальную.

Полученный конвертер поляризации был исследован с помощью лазерного пучка диаметром 5 мм с длиной волны 1030 нм. Показана успешная конвертация линейной поляризации исходного пучка в радиальную, что подтверждается характерной кольцевой формой итогового пучка.

Заключение

Записаны серии двулучепреломляющих площадок и измерены их значения фазового сдвига. Максимальный фазовый сдвиг составил 1190 нм для режима записи при частоте повторения импульсов 10 кГц, энергии импульса 1800 нДж и скорости сканирования 1 мм/с. Рекордные значения фазового сдвига для однослойных двулучепреломляющих структур в НПС открывают новые возможности для быстрой записи геометрической оптики, что было продемонстрировано записью однослойного конвертера поляризации диаметром 6 мм для длины волны 1030 нм.

*Выполнено при финансовой поддержке Российского
научного фонда (грант № 22-79-10231).*

Список литературы

1. Self-Organized Nanogratings in Glass Irradiated by Ultrashort Light Pulses / Shimotsuma Y. [et al] // Physical review letters. 2003. № 24. P. 247405.
2. Drevinskas R., Kazansky P.G. High-performance geometric phase elements in silica glass // APL Photonics. 2017. V. 2. № 6.
3. Ultrafast laser nanostructuring in transparent materials for beam shaping and data storage / Lei Y. [et al] // Optical Materials Express. 2022. V. 12. № 9. P. 3327-3355.
4. Direct writing of birefringent elements by ultrafast laser nanostructuring in multicomponent glass / Fedotov S.S. [et al] // Applied Physics Letters. 2016. V. 108. № 7.
5. 3-bit writing of information in nanoporous glass by a single sub-microsecond burst of femtosecond pulses / Fedotov S.S. [et al] // Optics letters. 2018. V. 43. № 4. P. 851-854.
6. Optical system for measuring the spectral retardance function in an extended range / Messaadi A. [et al] // Journal of the European Optical Society-Rapid Publications. 2016. V. 12. P. 1-9.

УДК 547.1'13: 535.372

Стрекалов П.В., Андреева М.Ю., Рунина К.И., Петрова О.Б., Маякова М.Н.

Люминесцентные гибридные материалы на основе органического люминофора 8-оксихинолята лития и фторидов двухвалентных металлов (Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+})

Стрекалов Павел Викторович – аспирант, м.н.с. кафедры химии и технологии кристаллов, strekalov_pavel@mail.ru;

Андреева Мария Юрьевна – студентка 2 курса магистратуры кафедры химии и технологии кристаллов факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

Рунина Кристина Игоревна – к. х. н., научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов;

Петрова Ольга Борисовна – д. х. н., профессор кафедры химии и технологии кристаллов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, д. 9.

Маякова Мария Николаевна – научный сотрудник Лаборатории спектроскопии кристаллов и стекол;

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,

Россия, Москва, 119991 ГСП-1, ул. Вавилова, д. 38.

Синтезированы порошковые гибридные материалы на основе органического люминофора 8-оксихинолята лития и различных неорганических матриц фторидов стронция, кальция и бария. Гибридные материалы были получены методом соосаждения из водно-спиртовых растворов с фторидом аммония при различных условиях синтеза - различных концентрациях органического и неорганического компонентов, порядке смешивания реагентов. Полученные гибридные материалы демонстрировали эффективную широкополосную люминесценцию в области 390-700 нм. Во всех полученных гибридных материалах наблюдается сдвиг полос фотолюминесценции, что характерно для образования люминесцентных комплексов.

Ключевые слова: гибридные материалы; фотолюминесценция; 8-оксихиноляты; соосаждение.

Luminescent hybrid materials based on organic phosphor lithium 8-hydroxyquinolate and fluorides of divalent metals (Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+})Strekalov P.V.¹, Andreeva M.Yu.¹, Runina K.I.¹, Petrova O.B.¹, Mayakova M.N.²

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow, Russian Federation

The synthesis of powder hybrid materials based on the organic lithium 8-hydroxyquinolate phosphor and various inorganic matrices of strontium, calcium and barium fluorides were synthesized. Hybrid materials were obtained by co-precipitation from water-alcohol solutions with ammonium fluoride under different synthesis conditions - different concentrations of organic and inorganic components, order of mixing of reagents. The obtained hybrid materials exhibited effective broadband luminescence in the region of 390-700 nm. In all the hybrid materials obtained, a shift of photoluminescence bands was observed, which is characteristic of the formation of luminescent complexes.

Key words: hybrid materials; photoluminescence; 8-hydroxyquinolates; co-precipitation.

Введение

В последние годы в области люминесцентных материалов наблюдается значительный прогресс, обусловленный растущим спросом на эффективные и универсальные светоизлучающие устройства. Среди различных видов люминесцентных материалов гибридные материалы (ГМ), сочетающие органические и неорганические компоненты, привлекают значительное внимание благодаря своим уникальным свойствам и потенциальным возможностям применения в оптоэлектронике, технологии изготовления дисплеев и освещении. Металлокомплекс 8-оксихинолят лития (LiQ) известен своими превосходными люминесцентными свойствами, включая высокий квантовый выход и стабильность, что делает его главным кандидатом на использование в гибридных материалах. Интеграция LiQ с фторидами двухвалентных металлов позволяет использовать преимущества обоих компонентов, что может привести к созданию материалов с улучшенной люминесценцией, термостабильностью и механической прочностью. Фториды стронция,

кальция и бария были выбраны благодаря их хорошо изученным оптическим свойствам, широкому диапазону прозрачности, одинаковой структуре (кубическая решетка, тип флюорит $Fm\bar{3}m$) и способности образовывать стабильные комплексы с органическими лигандами. Ранее нами уже были получены гибридные материалы на основе PbF_2 -содержащих матриц методом соосаждения [1-3] с использованием LiQ, которые показали высокую эффективность люминесценции, что в сочетании с очень коротковолновым спектром представляется перспективным.

Экспериментальная часть

Синтез проводили методом соосаждения из водных растворов, основанном на методике получения фторидов [1]. В качестве исходных веществ использовались нитраты стронция, кальция и бария (ос.ч. 99,99%, ХИММЕД), фторид аммония (ос.ч. «27-5», ТЕСН System), этиловый спирт (ос.ч.) и 8-оксихинолят лития (LiQ, 99,9991 мас. %, синтезированный по методике [4]).

На первой стадии синтеза было проведено смешение исходных водных растворов нитрата стронция ($C_{1M} = 1,67$ М или $C_{2M} = 3,04$ М), нитрата кристаллогидрата кальция ($C_{1M} = 3,54$ М или $C_{2M} = 6,44$ М), нитрата бария ($C_{1M} = 0,17$ М или $C_{2M} = 0,32$ М) и Liq, растворенного в этаноле до получения насыщенного раствора. Такой выбор концентрации обусловлен растворимостью фторидов соответствующих металлов: значения соответствовали концентрациям в 2 и 1,1 раза ниже предела растворимости. На второй стадии синтеза было проведено осаждение конечного продукта, где в качестве фторирующего агента был использован водный раствор фторида аммония. Для обеспечения локального избытка нитрата или фторирующего агента в процессе синтеза были использованы различные порядки смешения реагентов, условно обозначенные как «прямой синтез» (покапельное добавление раствора фторида аммония к раствору, полученному на первой стадии синтеза при постоянном перемешивании) и «обратный синтез» (покапельное добавление раствора, полученного на первой стадии синтеза к раствору фторида аммония при постоянном перемешивании). Процесс синтеза, характеризующийся выпадением нерастворимого осадка, протекал по следующей химической реакции:

$$2M^{2+}(NO_3)_2 \cdot xH_2O + 2Liq + 2NH_4F \rightarrow MF_2 \downarrow + Mq_2 \downarrow + 2NH_4NO_3 + 2LiNO_3 + 2xH_2O \quad (1)$$

Затем образовавшийся в результате синтеза осадок был отделён от жидкой фазы посредством центрифугирования и промыт водным раствором фторида аммония (3 об.%). Последующая сушка продукта была проведена при 40-50 °С.

Для определения фазового состава порошков использовали рентгенофазовый анализ. Рентгенограммы снимали на дифрактометре Equinox 2000 (CuK α -излучение, $\lambda = 1,54060$ Å). Расшифровка дифрактограмм проводилась в программе Match! (2003-2015 CRYSTAL IMPAC T, Bonn, Germany). Спектрально-люминесцентный анализ выполнялся с помощью прибора Fluorolog 3D (Horiba. Jobin Yvon) в спектральном диапазоне 400-700 нм, для возбуждения была использована ксеноновая лампа Xenon 450W Ushio UXL-450S/O. Длина волны возбуждения $\lambda_{возб} = 377$ нм получена с помощью монохроматора. Обработка полученных спектров проводилась с помощью программного обеспечения OriginPro 8.5. Все измерения фотolumинесценции (ФЛ) проводились при комнатной температуре.

На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов системы MF_2 -Liq с содержанием Liq равным 5 мас.%. Система MF_2 -Liq ($M = (Sr^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+})$), полученная двумя методами осаждения из растворов при различных концентрациях нитратов, характеризуется наличием кубической фазы фторидов кальция, стронция и бария. Можно отметить, что в системе SrF_2 -Liq ширина пиков на рентгенограмме заметно уже, чем в других фторидных системах. Данное явление можно объяснить тем, что полученные кристаллиты заметно крупнее, что уменьшает уширение пика.

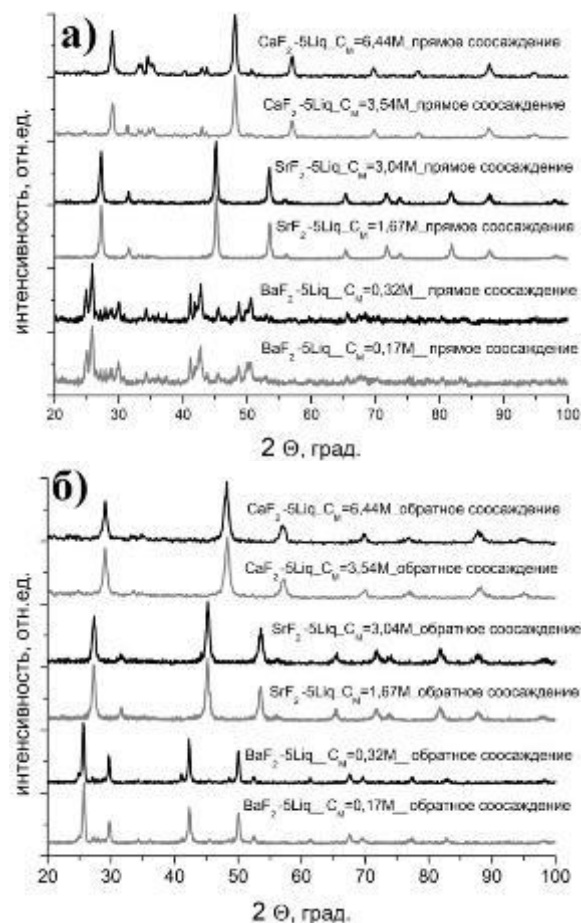
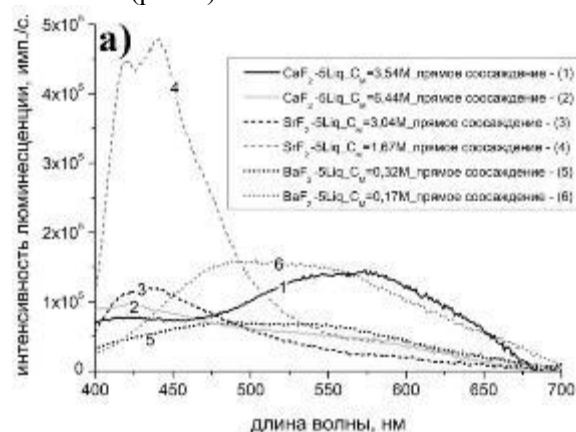


Рис. 1. Рентгенограммы образцов ГМ синтезированных прямым методом (а); обратным методом (б)

Порошки во всех системах, полученные обратным соосаждением практически однофазны, тогда как порошки, полученные прямым методом, характеризуются наличием второй фазы, идентифицированной как фторид аммония. Присутствие в порошках, полученных прямым методом, остаточного фторида аммония обусловлено недостаточным перемешиванием и неполной реакцией фторирующего агента в процессе синтеза.

Все образцы проявляют интенсивную люминесценцию в видимой области с максимумами 417 - 589 нм (рис. 2).



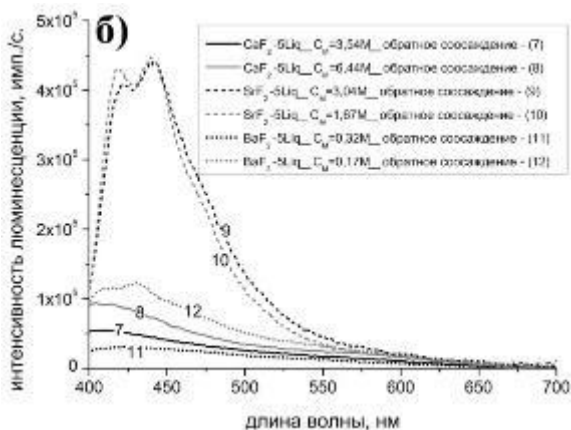


Рис. 2. Спектры люминесценции ГМ, полученных прямым методом (а); обратным методом (б). Возбуждение 377 нм.

ГМ системы $\text{SrF}_2\text{-LiQ}$ проявляют наибольшую интенсивность люминесценции, характерно, что спектры всех ГМ ($\text{SrF}_2\text{-LiQ}$) очень близки по форме (рис.3), а интенсивность ГМ, полученных обратным соосаждением практически не зависит от концентрации исходного нитрата, и близка к интенсивности ГМ, полученного прямым соосаждением при меньшей концентрации нитрата. Эта система наиболее стабильна в разных условиях получения, она же обладает наибольшей фазовой чистотой по данным РФА (рис.1). Также стоит отметить, что в ГМ на основе фторида стронция появляются два максимума на пике люминесценции: $\lambda_{\text{max}1} = 418$ нм и $\lambda_{\text{max}2} = 440$ нм, хотя исходный органический люминофор Liq имеет максимум люминесценции в области 447 нм, возможно образующийся SrQ_2 – 459 нм. Появление двух коротковолновых максимумов люминесценции в гибридном материале на основе фторида стронция может быть обусловлено несколькими факторами:

- Изменения в электронном окружении из-за возникновения связей с неорганической матрицей.
- Наличие нескольких возбужденных состояний или процессов переноса энергии.
- Агрегационные эффекты

Все эти факторы в совокупности способствуют наблюдаемому смещению и уширению пиков люминесценции по сравнению с исходным органическим люминофором.

С наименее интенсивной люминесценцией получились образцы системы $\text{BaF}_2\text{-LiQ}$, она же наиболее загрязнена посторонними фазами.

Анализируя спектры люминесценции полученных ГМ, стоит заметить, что в большинстве случаев при увеличении концентрации неорганической матрицы, интенсивность ФЛ порошков уменьшалась. Снижение интенсивности люминесценции при увеличении концентрации неорганической матрицы может быть обусловлено несколькими факторами, включая концентрационное тушение и увеличение структурных дефектов. Эти эффекты в совокупности способствуют снижению эффективности излучения света, что приводит к снижению наблюдаемой интенсивности люминесценции.

Сравнение нормализованных спектров люминесценции ГМ (рис. 3) и исходного порошкового препарата Liq показало, что спектры люминесценции заметно расширены как в длинноволновую область, так и в коротковолновую часть спектра по сравнению с исходным Liq. Можно выделить группу ГМ с похожими, смещенными в коротковолновую область спектрами – это все образцы, полученные обратным соосаждением и образцы в системе $\text{SrF}_2\text{-LiQ}$, полученные прямым соосаждением. Образцы в системе $\text{CaF}_2\text{-LiQ}$, полученные прямым соосаждением, имеют два выраженных максимума – коротковолновый с $\lambda_{\text{max}} = 425$ нм и длинноволновый с $\lambda_{\text{max}} = 570$ нм

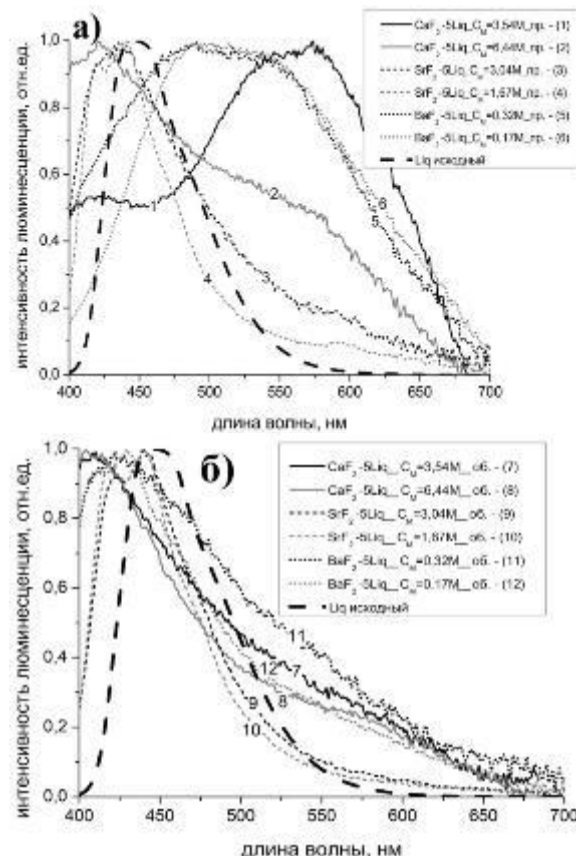


Рис. 3. Нормированные спектры ФЛ ГМ полученных прямым методом (а); обратным методом (б). Возбуждение 377 нм.

Очевидно, что коротковолновая компонента не связана с центрами CaQ_2 ($\lambda_{\text{max}} = 465$ нм), SrQ_2 ($\lambda_{\text{max}} = 459$ нм), BaQ_2 ($\lambda_{\text{max}} = 460$ нм), которые люминесцируют в более длинноволновой области, чем Liq [5]. Можно предположить, что введение электроакцепторных групп в бензольное кольцо могло привести к синему сдвигу длины волны эмиссии флуоресценции полученных гибридных материалов. При присоединении к бензольному кольцу лигандов с различными электроакцепторными группами, такими как фтор группа (F-группа в положении C-6), происходит неравномерное перераспределение электронного облака хинолинового кольца, что приведет к увеличению значения НОМО хинолинового бензольного кольца. Энергетический зазор между НОМО и LUMO увеличится, и длина

волны излучения флуоресценции соединений будет иметь синий сдвиг [5].

А введение электронодонорных групп в бензольное кольцо могло привести к красному сдвигу длины волны эмиссии флуоресценции полученных гибридных материалов. При присоединении к бензольному кольцу лигандов с различными электронодонорными группами происходит р-π сопряжение с бензольным кольцом хинолина. Это в свою очередь приведет к более равномерному распределению электронного облака и снизит значение НОМО замещенного 8-оксихинолинового металлокомплекса. Снижение значения НОМО приведет к тому, что длина волны эмиссии флуоресценции металлокомплексов была сдвинута в красную область [6].

Заключение

В данной работе были успешно синтезированы люминесцентные гибридные материалы на основе органического люминофора Liq и различных неорганических матриц (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) путем соосаждения из водных растворов с фторидом аммония при различных условиях получения.

Все полученные ГМ демонстрировали широкополосную фотолюминесценцию в области 400-700 нм при возбуждении 377 нм. Анализ показал, что наиболее однофазные, хорошо кристаллизованные порошки ГМ показывают наибольшую интенсивность люминесценции (на уровне $5 \cdot 10^5$ имп./с) и сдвиг полосы в синюю область спектра (420-440 нм).

Исследование подчеркивает важность оптимизации условий синтеза для достижения желаемых люминесцентных свойств, подчеркивая необходимость дальнейших исследований для

уточнения этих методов и полного понимания основных механизмов, влияющих на люминесценцию.

Список литературы

1. Стрекалов П.В., Маякова М.Н., Рунина К.И., Петрова О.Б. Люминесцентные гибридные материалы на основе органических люминофоров и фторида свинца // Цветные металлы. 2021. С.25-31
2. Runina K.I., Petrova O.B., Khomyakov A.V., Zykova M.P., Avetissov I.C. and Mayakova M.N. Organo-Inorganic Luminescent Hybrid Materials Based on Lead Fluoride and Organic Phosphors // IEEE 8th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL). Sozopol, Bulgaria. 2019. P. 457-460.
3. Андреева М.Ю., Стрекалов П.В., Маякова М.Н., Петрова О.Б. Получение люминесцентных гибридных материалов в системе $\text{PbF}_2\text{-YF}_3$ с (8-оксихинолятом) лития жидкофазным методом // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36, № 4 (253). С. 11–14.
4. Аккузина А.А., Козлова Н.Н., Горнак А.А., Хомяков А.В., Можевитина Е.Н., Аветисов И.Х. Спектральные и люминесцентные свойства высокочистого кристаллического 8-оксихинолята лития // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т.30. С.118–120.
5. Yuanyuan Z., Hongrui C., Qingrong S., Hongli C., Weiqing Y., Menglin M. Theoretical and experimental studies on the fluorescence properties of aluminum(III), cadmium(II), zinc(II), and copper(II) complexes of substituted 8-hydroxyquinoline// Journal of Chemical Research. 2021. V.45(5-6). P.623-634.
6. Shi Y.-W., Shi M.-M., Huang J.-C., Chen H.-Z., Wang M., Liu X. D., Ma Y.-G., Xu H. and Yang B. Fluorinated Alq₃ derivatives with tunable optical properties // Chem. Commun. 2006. P. 1941-1943.

УДК 543.42; 544.022.6; 666

Терехова А.Б., Бутенков Д.А., Рунина К.И., Петрова О.Б.

Исследование структуры свинцово-галлатных стёкол методами колебательной спектроскопииТерехова Анастасия Борисовна – студент кафедры химии и технологии кристаллов; nastt2001@mail.ru.

Бутенков Дмитрий Андреевич – аспирант кафедры химии и технологии кристаллов;

Рунина Кристина Игоревна – к.х.н., научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов;

Петрова Ольга Борисовна – д.х.н., профессор кафедры химии и технологии кристаллов.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе исследованы стёкла в системе $PbO-Ga_2O_3$ в широком диапазоне составов. Установлено, что введение оксида свинца существенно влияет на структуру стекла. Методами колебательной спектроскопии показано, что PbO существенно сокращает количество мостиковых связей $Ga-O-Ga$, что приводит к ослаблению стекланной сетки и доминированию в ней пирамид PbO_4 .

Ключевые слова: структура стекла, комбинационное рассеяние света, ИК-Фурье спектроскопия

Investigation of the structure of lead-gallate glasses by vibrational spectroscopy methods

Terekhova A.B., Butenkov D.A., Runina K.I., Petrova O.B.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The work investigated glasses in the $PbO-Ga_2O_3$ system in a wide range of compositions. It was found that the introduction of lead oxide significantly affects the structure of the glass. Vibrational spectroscopy methods have shown that PbO significantly reduces the number of $Ga-O-Ga$ bridging bonds, which leads to a weakening of the glass grid and the dominance of PbO_4 pyramids in it.

Key words: glass structure, Raman spectroscopy, FTIR spectroscopy

Введение

Со второй половины 20-го века стёкла на основе оксидов тяжёлых металлов всё больше обращают на себя внимание учёных. Такие материалы обладают рядом уникальных свойств, среди которых наибольший практический интерес представляет хорошее пропускание в ближнем и среднем инфракрасных диапазонах (более 5 мкм) [1, 2], а также большой показатель преломления [3]. Перечисленные характеристики особенно востребованы при создании медицинских лазеров, систем самонаведения вооружений, элементов пассивной оптики, а также во многих других областях научных исследований [4]. К достоинствам оксидных стёкол также стоит отнести химическую стойкость, термическую стабильность и хорошие механические характеристики [5].

В то время как физико-химические свойства стёкол системы $PbO-Ga_2O_3$ изучены достаточно хорошо, их структура всё ещё нуждается в уточнении.

Экспериментальная часть

Стёкла с общей формулой $xPbO-(100-x)Ga_2O_3$ были синтезированы с номинальным содержанием оксида свинца от 50 до 90 мол.% с шагом 10 мол.%. Предварительно гомогенизированные навески массой 50 г плавил при температуре 1100°C в течение 60 минут в корундовых тиглях. Расплав отливали в стальные формы, затем отливки подвергались отжигу при температуре стеклования [1, 3]. Оптически качественные стекла получены при содержании 70 и 80 мол.% PbO , при содержании 50

мол.% PbO стекло кристаллизуется в виде смеси исходных оксидов, при 60 мол.% PbO получено рентгеноаморфное стекло, практически не прозрачное из-за ликвации, по 90 мол.% PbO в полупрозрачном стекле выделяются нанокристаллиты PbO .

Структура свинцово-галлатных стёкол исследовалась с помощью ИК-Фурье-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). ИК-Фурье спектры снимались на спектрометре Bruker Tensor 27 с использованием стандартных методик с таблетками KBr. Стёкла предварительно были измельчены в порошок, а затем смешаны с бромидом калия в весовом соотношении 0,19:0,01. Полученная смесь подвергалась нагрузке в пресс-форме в течение 2 мин с целью получения прозрачных однородных таблеток. Затем сразу же производилась съёмка с целью избежания взаимодействия образцов с влагой воздуха. Спектры КРС регистрировались на ИК-Фурье спектрометре Vertex 70 с модулем комбинационного рассеяния RAM II с диапазоном измерений 3500-50 cm^{-1} , оснащённым стандартным лазерным возбуждением с неодимовым лазером 1064 нм для максимального подавления флуоресценции. Мощность лазера составляла 50 мВт, для каждого образца производилось 100 сканирований. Спектры комбинационного рассеяния снимали с перетёртых в порошок стёкол.

На рис. 1 представлены спектры КРС. Как видно из рис. 1, мода 500 cm^{-1} , принадлежащая колебаниям связи $Ga-O-Ga$ с мостиковым кислородом [3, 6], уменьшается по мере увеличения содержания оксида свинца в составе стёкол. В то же время моды,

относящиеся к колебаниям связей Ga-O с немостиковым кислородом в тетраэдрах GaO_4 (600 и 650 см^{-1}), остаются неизменными. В области малых волновых чисел наблюдается появление и усиление колебаний, относящихся к связям Pb-O. [7, 8]. Пик на 390 см^{-1} принадлежит колебаниям связи Ga-O-Pb [3, 9]. Его интенсивность усиливается при увеличении содержания оксида свинца в состав стёкол. Можно заключить, что свинцовая подсетка на основе тетраэдров PbO_4 начинает доминировать над галлатной. При этом обе подсетки связаны через мостик Ga-O-Pb. Происходит деполимеризация сетки за счёт уменьшения мостиковых связей Ga-O-Ga. Сужение пиков для образца $90\text{PbO}-10\text{Ga}_2\text{O}_3$ свидетельствует об образовании нанокристаллитов оксида свинца. В таблице 1 представлена расшифровка колебательных мод в спектрах.

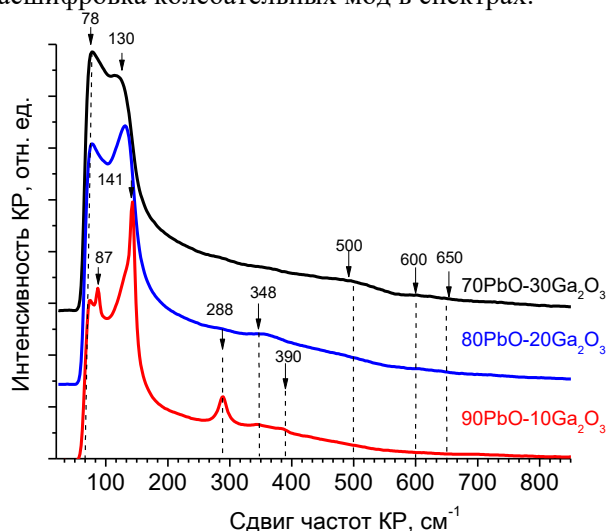


Рис. 1 Спектры комбинационного рассеяния света стёкол системы $\text{PbO}-\text{Ga}_2\text{O}_3$

Помимо метода КРС структура также была изучена методом ИК-Фурье спектроскопии (рис. 2). Интерпретация колебательных мод в спектрах приведена в таблице 2.

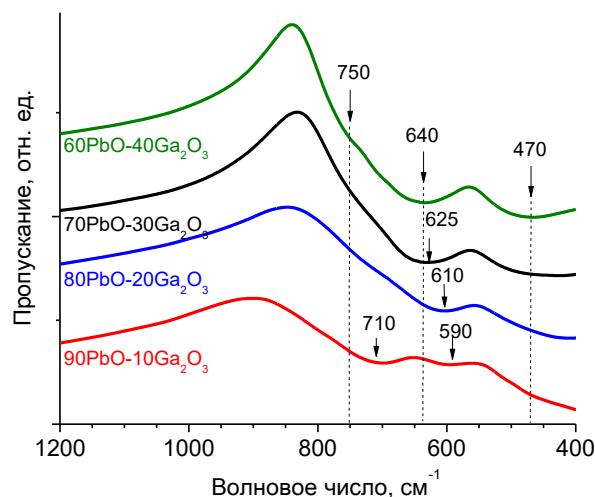


Рис. 2 ИК-Фурье спектры синтезированных образцов системы $\text{PbO}-\text{Ga}_2\text{O}_3$.

В низкочастотной области спектра присутствует полоса около 470 см^{-1} , относящаяся к колебаниям катионов Pb^{2+} [6, 8]. Увеличение интенсивности этой полосы при введении оксида свинца в состав стёкол указывает на увеличение числа тетраэдров PbO_4 в сетке стекла. Уширенная полоса около 640 см^{-1} относится к тетраэдрам GaO_4 и обусловлена колебаниями связей Ga-O [6, 10, 13]. Интенсивность полосы уменьшается с уменьшением содержания Ga_2O_3 . Сдвиг пика в сторону более низких волновых чисел (до 590 см^{-1}) с уменьшением содержания оксида галлия может указывать на уменьшение средней прочности связи Ga-O из-за уменьшения ковалентности связи Ga-O [10]. Полоса около 750 см^{-1} обусловлена растягивающими колебаниями связей Ga-O-Ga [16]. Она также демонстрирует тенденцию к убыли и смещению максимума. В целом результаты ИК-Фурье спектроскопии подтверждают результаты КРС. Структурные группировки, обусловленные галлатной подсеткой, стремительно вытесняются свинец-содержащими группировками (в основном тетраэдрами PbO_4), что приводит к ослаблению и деполимеризации стеклянной сетки.

Таблица 1. Расшифровка колебательных мод спектров КРС стёкол системы $\text{PbO}-\text{Ga}_2\text{O}_3$.

Волновое число, см^{-1}	Интерпретация	Источник
78	Изгибные колебания в элементах PbO_4 с ковалентными взаимодействиями между свинцом и кислородом	[7, 8]
87		[7, 8]
130	Растяжение ковалентных связей Pb-O	[7, 8, 10]
141	Симметричные растягивающие колебания связей Pb-O в тетраэдрических пирамидальных структурах	[7, 11]
288	Колебания звеньев PbO_4 в кристаллах с орторомбической и тетрагональной симметрией, соответственно	[7, 12]
348		
390	Колебания связи Ga-O-Pb	[3, 9, 11]
500	Изгибные колебания связи Ga-O-Ga с мостиковым кислородом, соединяющей тетраэдры GaO_4	[3, 6, 11]
600	Растягивающие колебания связи Ga-O с немостиковым кислородом в тетраэдрах GaO_4	[9, 11, 13]
650		[6, 10, 13, 14, 15]

Таблица 2. Расшифровка колебательных мод ИК-Фурье спектров синтезированных образцов системы $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$.

Волновое число, см^{-1}	Интерпретация	Источник
470	Колебания катионов Pb^{2+}	[6, 8]
640-590	Колебания связей Ga-O, относящиеся к тетраэдрам GaO_4	[6, 10, 13]
750-710	Растягивающие колебания Ga-O-Ga	[16]

Заключение

Интерпретация спектров ИК-Фурье и КРС позволяет заключить, что увеличение содержания оксида свинца в составе стёкол системы $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$ приводит к доминированию свинцовой подсетки над галлатной. Сокращение мостиковых связей Ga-O-Ga приводит к ослаблению стеклянной сетки.

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ «Курчатовский институт».

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям в рамках программы УМНИК (договор № 18370ГУ/2023).

Список литературы

- Shelbey J. E. Lead Gallate Glasses // J. Am. Ceram. Soc. 1988. № 71 (5). p. 254-256.
- Lapp J.C., Dumbaugh W.H., and Powley M.L. Recent advances in heavy-metal oxide glass research // Proc. SPIE 1327, Properties and Characteristics of Optical Glass II. 1990. P. 162-170.
- Miyaji F., Tadanaga K., Sakka S. Properties and Structure of Binary $\text{PbO-GaO}_{1.5}$ Glasses as the Base of Nonlinear Optical Multicomponent Glasses // Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University. 1992. № 69 (5-6). P. 495-510.
- Dumbaugh W. H., Lapp J. C. Heavy-Metal Oxide Glasses // Journal of the American Ceramic Society. 1992. № 75. P. 2315-2325.
- Shearer A., Hauke B., Montazerian M. & Mauro J. C. A critical review of infrared transparent oxide glasses // Optical Materials: X, 2023, C. 100258.
- Dorosz D. Glasses from the system $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-BaO}$: the properties and tendency to crystallization // Proc. SPIE 5775, Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High-Energy Physics Experiments III. 2005. V. 5775, P. 264-267.
- Chatzipanagis K. I., Tagiara N. S., Kamitsos E. I., et. al. Structure of lead borate glasses by Raman, ^{11}B MAS, and ^{207}Pb NMR spectroscopies // J. Non-Cryst. Solids. 2022. № 589. P. 121660.
- Butenkov D., Bakaeva A., Runina K. et. al. New Glasses in the $\text{PbCl}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ System: Structure and Optical Properties // Ceramics. 2023. № 6 (3). P. 1348-1364.
- Smolík J., Knotek P., Schwarz J. et. al. Laser direct writing into $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$ glassy system: Parameters influencing microlenses formation // Appl. Surf. Sci. 2021. № 540. P. 148368.
- Miyaji F., Sakka S. Structure of $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glasses // J. Non-Cryst. Solids. 1991. № 134. P. 77-85.
- Kharlamov A. A., Almeida R. M., Heo J. Vibrational spectra and structure of heavy metal oxide glasses // J. Non-Cryst. Solids. 1996. № 202. P. 233-240.
- Adams D.M., Stevens D.C. Single-crystal vibrational spectra of tetragonal and orthorhombic lead monoxide // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 1096-1103.
- Ilieva D., Jivov B., Bogachev G., et. al. Infrared and Raman spectra of $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2001. № 283(1-3). P. 195-202.
- Takebe H., Yoshino K., Murata T. et. al. Spectroscopic properties of Nd^{3+} and Pr^{3+} in gallate glasses with low phonon energies // Appl. Opt. 1997. № 36(24). P. 5839.
- Yoshimoto K., Masuno A., Ueda M. et. al. Low phonon energies and wideband optical windows of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glasses prepared using an aerodynamic levitation technique // Scientific Reports. 2017. №7(1).
- Calzavara F., Allix M., Dussauze M. Glass forming regions, structure and properties of lanthanum barium germanate and gallate glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2021. № 571. P. 121064.

УДК 666.11.01.113.2:543.421/426

Тиагу Ю.В., Серкина К.С., Степанова И.В., Рунина К.И.

Влияние оксида висмута на структурные и физические характеристики натрий-германатных стёкол, легированных $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Тиагу Юлия Владимировна – студент; zhagucheva.iuliia@yandex.ru

Серкина Ксения Сергеевна – аспирант, м.н.с. кафедры ХТК;

Степанова Ирина Владимировна – к.х.н., доцент кафедры ХТК;

Рунина Кристина Игоревна – к.х.н., н.с. кафедры ХТК.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Висмутгерманатные стекла, легированные ионами эрбия и иттербия, обладают широкополосной люминесценцией в диапазоне 970–1760 нм. Оксид висмута влияет на физические и спектрально-люминесцентные свойства натрий-германатных стекол, что обусловлено изменением их структуры. В статье рассмотрено влияние оксида висмута на структурные и физические характеристики натрий-германатных стекол, легированных эрбием и иттербием.

Ключевые слова: стекло, оксид германия, оксид натрия, висмут, эрбий, иттербий

The effect of bismuth oxide on the structural and physical properties of co-doped $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ sodium germanate glasses

Tiagu J.V., Serkina K.S., Stepanova I.V., Runina K.I.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Bismuth-germanate glasses doped with erbium and ytterbium ions have broadband luminescence in 970–1760 nm range. Bismuth oxide affects the physical and spectral-luminescent properties of sodium-germanate glasses, which is due to a change in their structure. The article examines the influence of bismuth oxide on the structural and physical characteristics of sodium germanate glasses doped with erbium and ytterbium.

Keywords: glass, germanium oxide, sodium oxide, bismuth, erbium, ytterbium

Введение

Люминесценция висмутгерманатных стекол представлена широкой полосой в телекоммуникационной области спектра на длинах волн 1100–1500 нм. Источником широкополосной люминесценции в инфракрасной области выступают висмутовые активные центры (ВАЦ), состоящих из комбинации низковалентных ионов висмута и/или их ассоциатов с компонентами матрицы [1–3]. Количеством ВАЦ можно управлять, изменяя окислительно-восстановительные условия синтеза стекол, или путем добавления легирующих компонентов в матрицу.

Для улучшения люминесцентных свойств и расширения диапазона применения стекол применяются легирующие добавки, в частности ионы редкоземельных элементов $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [4, 5]. В легированной стеклянной матрице можно достигать эффективного лазерного возбуждения редкоземельных ионов (РЗИ) и люминесценции в широком диапазоне, в частности, на длинах волн 1450–1650 нм за счет ионов Er^{3+} [4] и на длинах волн 930–1080 нм и за счет ионов Yb^{3+} [5]. Для солегируемых материалов можно добиться различной интенсивности люминесценции активаторов в стеклах.

Оксид висмута не является стеклообразователем, но при этом стабилизирует сетку стекла [6]. Ранее было открыто, что при малой концентрации оксида висмута в стекле присутствует в основном характерная для стекол сетка, образованная тетраэдрами GeO_4 , при дальнейшем же повышении

концентрации Bi_2O_3 происходит деформация сетки стекла, и возникает еще и висмутовая подрешетка [6]. В стекле висмут представлен преимущественно октаэдрическими (BiO_6) и в некоторых случаях пирамидальными (BiO_3) координационными многогранниками [6].

Добавление оксидов натрия и висмута в германатные стекла изменяет ряд физических свойств стекол: плотность, показатель преломления и микротвердость [7]. Добавление Bi_2O_3 способствует увеличению показателя преломления и плотности в висмутгерманатных стеклах за счет высокой поляризуемости и большей молярной массы оксида висмута [2, 8, 9]. При введении Na_2O в германатное стекло происходит нелинейное изменение его плотности и показателя преломления, связанное со специфическими изменениями в структуре [6, 10, 11]. Добавление Na_2O влияет на люминесценцию редкоземельных ионов в силикатных и германатных матрицах за счет влияния колебаний матрицы на энергию излучательных переходов [10].

Экспериментальная часть

В ходе исследования были синтезированы и изучены образцы стекол мольных составов $5\text{Na}_2\text{O}-95\text{GeO}_2$, $5\text{Na}_2\text{O}-95\text{GeO}_2-0,1\text{Er}_2\text{O}_3/0,2\text{Yb}_2\text{O}_3$, $5\text{Na}_2\text{O}-10\text{Bi}_2\text{O}_3-85\text{GeO}_2$ и $5\text{Na}_2\text{O}-10\text{Bi}_2\text{O}_3-85\text{GeO}_2-0,1\text{Er}_2\text{O}_3/0,2\text{Yb}_2\text{O}_3$. Образцы стекол получали из особо чистых оксидов висмута и германия, карбоната натрия, порошки предварительно спекали дважды при 730–750 °С с промежуточным перетираем в агатовой ступке. Синтез стекол проводили

плавлением шихты при 1100 °С в течение 30 минут в воздушной среде, расплав отливали на металлическую подложку комнатной температуры. После остывания готовые образцы стекол отжигали для снижения термических напряжений при 350 °С на протяжении 3 часов с последующим охлаждением в режиме остывания печи. Для дальнейших исследований стеклянные образцы готовили на универсальном шлифовально-полировальном станке в форме плоскопараллельных полированных пластин толщиной ~1–2 мм.

Плотность стеклянных образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в бидистиллированной воде с использованием оснастки для определения плотности твердых веществ ОПЛ-1 на лабораторных электронных весах М-ER 123ACF(JR) (Mercury) с точностью $\pm 0,005$. Показатель преломления (n_D) синтезированных стекол исследовали на геммологическом

рефрактометре МЕГЕОН 72022 с использованием иммерсионной жидкости ($n_D = 1,81$) с точностью $\pm 0,01$.

Спектры ИК-пропускания с преобразованием Фурье регистрировали на спектрометре Tensor 28 (Bruker) в диапазоне 400–8000 см^{-1} . Порошковую пробу запрессовывали в осушенный KBr. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) были сняты на спектрометре QE65000 (Ocean Optics, Largo, FL, USA) с длиной волны возбуждения 785 нм в диапазоне сдвига частот 200–2000 см^{-1} .

Измеренные значения плотностей и показателей преломления исследуемых стекол представлены в таблице 1. В образцах без висмута плотность стекол возрастает при добавлении оксидов РЗЭ. Введение Bi_2O_3 приводит к росту плотности всех образцов и обеспечивает значительный рост показателя преломления аналогично ионам РЗЭ.

Таблица 1. Плотность и показатель преломления синтезированных стекол

Образцы без оксида висмута	Плотность, г/см^3 , $\pm 0,005$	Показатель преломления n_D , $\pm 0,01$	Образцы с оксидом висмута	Плотность г/см^3 , $\pm 0,005$	Показатель преломления n_D , $\pm 0,01$
$5\text{Na}_2\text{O}-95\text{GeO}_2$	3,520	1,64	$5\text{Na}_2\text{O}-10\text{Bi}_2\text{O}_3-85\text{GeO}_2$	5,270	1,76
$5\text{Na}_2\text{O}-95\text{GeO}_2-0,1\text{Er}_2\text{O}_3/0,2\text{Yb}_2\text{O}_3$	3,725	1,65	$5\text{Na}_2\text{O}-10\text{Bi}_2\text{O}_3-85\text{GeO}_2-0,1\text{Er}_2\text{O}_3/0,2\text{Yb}_2\text{O}_3$	5,465	1,79

На спектрах ИК–Фурье пропускания синтезированных стекол наблюдаются полосы 550 см^{-1} , 835 см^{-1} , 1470 см^{-1} (рис. 1).

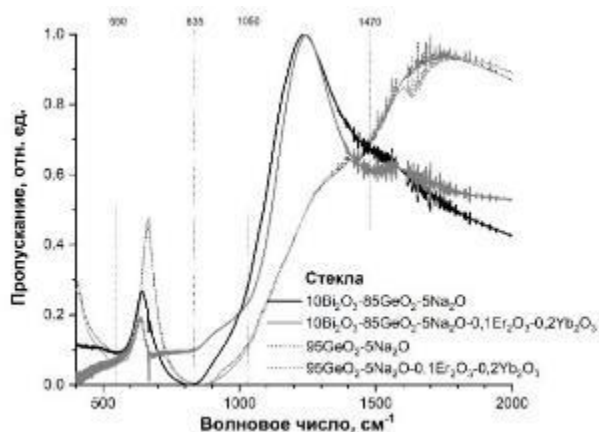


Рис. 1. Спектры ИК–пропускания синтезированных стекол

Деформационные колебания с изменением угла групп GeO_2 и внешних групп кольца Ge_4O_{12} участвуют в наблюдаемой ИК полосе 550 см^{-1} и 835 см^{-1} [10]. Наиболее отчетливые полосы данной группы наблюдаются для стекол без висмута. При совместном введении оксидов висмута и натрия структурная сетка стекла разрыхляется, вследствие чего у образцов с оксидом висмута появляются пики высокой интенсивности, которые не наблюдаются для натрий-германатных стекол. Полоса на 470 см^{-1}

соответствует колебаниям $\text{Bi}-\text{O}$ связей структурных единиц BiO_6 и симметричным валентным колебаниям $\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}$ связей. Следует отметить, что площадь данной полосы уменьшается для солегирированного образца.

Спектры КРС для стекол с висмутом и без висмута имеют значительные различия (рис. 2). В спектрах комбинационного рассеяния натрий-германатных стекол в области частот 200–390 см^{-1} наблюдаются полосы колебаний связей $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$. Полосы на 375 см^{-1} , 390 см^{-1} , 460 см^{-1} , 530 см^{-1} и 690 см^{-1} относятся к колебаниям тетраэдров GeO_4 [11]. Сама структура натрий-германатных стекол упорядочена на расстояниях, превышающих ближний порядок, поскольку спектр КР представлен хорошо выраженными и относительно узкими полосами. При введении висмута в структуру стекол происходят заметные изменения. На спектрах КР стекол с висмутом полосы в области 720 см^{-1} , 805 см^{-1} и 885 см^{-1} проявляются за счет встраивания висмута в матрицу в виде октаэдров BiO_6 и пирамид BiO_3 [4]. За счет введения висмута меняется структура стекла и увеличивается количество дефектов, при этом полосы в области более 720 см^{-1} проявляются наиболее интенсивно.

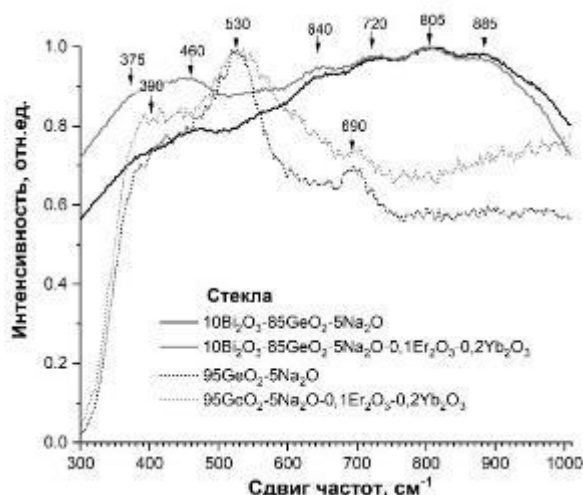


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света синтезированных стекол

Заключение

В ходе проведенной работы удалось установить, что Bi_2O_3 и Na_2O улучшают качество стекла, при этом изменяя структурные характеристики сетки стекла. При добавлении висмута повышается дефектность структуры стекол, что подтверждается проведенными структурными исследованиями методами комбинационного рассеяния света и ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Введение Bi_2O_3 в натрий-германатное стекло приводит к росту плотности и показателя преломления стекол.

Авторы выражают благодарность Национальной аналитической сертификационной лаборатории (НАСЛ) высокочистых веществ и материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева за помощь в проведении спектральных исследований.

Список литературы

1. Lakshminarayana G. Spectral analysis of optical centers formed in Bi-, Bi/Yb-, Pb-, Pb/Yb-, Sb-, Sb/Yb- and Sn-, Sn/Yb-co-doped germanate glasses / Lakshminarayana G., Yang R., Mao M., Zhang Y., Qiu J. // Journal of Physics D: Applied Physics. 2009. V. 42. No. 14. P. 1–8.
2. Peng M. Bismuth- and aluminum-codoped germanium oxide glasses for super-broadband optical

amplification / Peng M., Qiu J., Chen D., Meng X., Yang I., Jiang X., Zhu C. // Optics Letters. 2004. V. 29. No. 17. P. 1998–2000.

3. Sokolov V. O., Plotnichenko V. G. The origin of near-IR luminescence in bismuth-doped silica and germania glasses free of other dopants: First-principle study // Optical Materials. 2014. V. 5. № 1. P. 163–168.

4. Babu P. Optical spectroscopy, 1.5 μm emission, and upconversion properties of Er^{3+} -doped metaphosphate laser glasses / Babu P., Seo H. J., Kyoung H. J., Balakrishnaiah R., Jayasankar C.K., Lim K., Lavin V. // Journal of the Optical Society of America B. 2007. V. 24. No. 9. P. 2218–2228.

5. Li W. Violet-green excitation for NIR luminescence of Yb^{3+} ions in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glasses / Li W., Cheng J., Zhao G., Chen W., Hu L., Guzik M., Boulon G. // Optics Express. 2014. V. 22. No. 8. P. 8831–8842.

6. Kusz B. Ionic conductivity of bismuth silicate and bismuth germanate glasses / Kusz B., Trezebiatowski K., Barczynski R. J. // Solid State Ionics. 2003. V. 159. P. 293–299.

7. Zainudin C. Effect of Increasing Concentration of Na_2O on Structural, Elastic and Optical Properties of $(90-x)\text{GeO}_2\text{-}x\text{Na}_2\text{O-}10\text{PbO}$ Glass System in the Germanate Anomaly Region / Zainudin C., Hisam R., Yusof M., Yahya A., Halimah M. // Materials Research Express. 2017. V.4. No. 10. P. 1–11.

8. Bahari H., Aziz Sidek H.A., Reza Z. Ultrasonic optical properties and emission of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ doped lead bismuth-germanate glass affected by $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{2+}$ ions // Journal of Luminescence. 2013. V. 143. P. 526–533.

9. Yuan J., Xiao P. Compositional effects of Na_2O , GeO_2 , and Bi_2O_3 on 1.8 μm spectroscopic properties of Tm^{3+} doped zinc tellurite glasses // Journal of Luminescence. 2018. V. 196. P. 281–284.

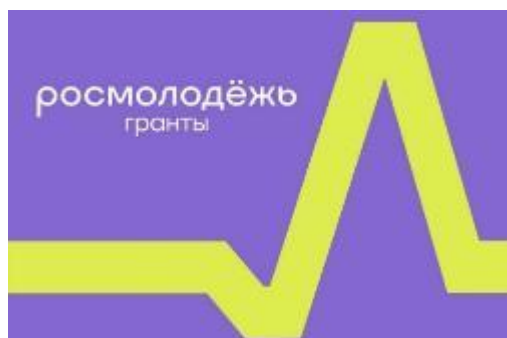
10. Serqueira E.O. Effect of Na_2O concentration on the lifetime of Er^{3+} -doped sodium silicate glass / Serqueira E.O., Morais R., Anjos V. // RSC Advances. 2013. V. 3. No. 36. P. 24298–24306.

11. Cormack A. Alkali ion migration mechanisms in silicate glasses probed by molecular dynamics simulations / Cormack A., Du J., Zeitler T. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2022. No. 4. P. 3193–3197.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке



**Федерального агентства
по делам молодѣжи
(Росмолодѣжь)**

Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVIII

№ 7 (286)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9