



*10 корпус Саратовского национального исследовательского
государственного университета
имени Н.Г. Чернышевского*



*1 корпус Саратовского национального исследовательского
государственного университета
имени Н.Г. Чернышевского,
Институт химии*

Министерство образования Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
Саратовское региональное отделение РАЕН

Саратовское региональное отделение РХО им. Д.И. Менделеева

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ХИМИИ**

Межвузовский сборник научных трудов

октябрь 2017 года

Саратовский источник
Саратов
2017

УДК 54(082)
ББК 24я43
Э41

Э41 Современная проблемы теоретической и экспериментальной химии:
Межвуз. сборник науч. трудов XII Всерос. конф. молодых ученых с
международ. участием. Саратов: Саратовский источник. 2017 – 297 с. ил.

ISBN 978-5-91879-733-4

Сборник содержит статьи докладов XII Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии», проводимой на базе Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского. Представлены результаты исследований, выполненных в рамках научных направлений по актуальным проблемам органической химии, биохимии и биотехнологии, аналитической химии и химической экологии, физикохимии высокомолекулярных соединений, теоретической и прикладной электрохимии, компьютерной химии, структуры и реакционной способности химических соединений, катализа в нефтепереработке, теории и методике преподавания химии, химической и промышленной безопасности.

Предыдущие I-XI Всероссийские конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» состоялись в Саратове в 1997, 1999, 2001, 2003, 2005, 2007, 2010, 2011, 2013, 2015 и 2016 годах.

Для химиков широкого профиля, в том числе преподавателей, научных сотрудников, аспирантов, студентов высших учебных заведений, учителей, работников научно-исследовательских институтов, заводских лабораторий, природоохранных учреждений.

The collected book contains the papers of the reports presented at XI All-Russian Conference of young scientists "Contemporary Problems of Theoretical and Experimental Chemistry" held at the Department of Chemistry, N.G. Chernyshevsky Saratov State University. The results of research carried out under the scientific direction on actual problems of organic chemistry, biochemistry and biotechnology, analytical chemistry and chemical ecology, physical chemistry of high-molecular compounds, theoretical and applied electrochemistry, computational chemistry, structure, and reactivity of chemical compounds, catalysis in oil refining, theory and methods of teaching chemistry, chemical and industrial safety.

Previous All-Russian Conferences of young scientists «Contemporary Problems of Theoretical and Experimental Chemistry» took place in Saratov in 1997, 1999, 2001, 2003, 2005, 2007, 2010, 2011, 2013, 2015 and 2016.

For bona fide chemists of wide-range interests, including educators, teachers, scientists, engineers, post-graduates, students, staff of research institutes, industrial laboratories, environment protection institutions.

Редакционная коллегия:

Директор Института химии, д.х.н. О.В. Федотова (отв. редактор); д.х.н.
А.Б. Шиповская (зам. отв. редактора); д.х.н. В.В. Сорокин (модератор);
к.х.н. Н.О. Гегель (отв. секретарь); д.ф.-м.н. А.А. Короновский; д.х.н. И.А. Казаринов;
д.х.н. Р.И. Кузьмина; д.х.н. А.Н. Панкратов; д.х.н. Т.Ю. Русанова; д.х.н. С.Н. Штыков;
к.г.-м.н. Л.В. Гребенюк; к.х.н. И.В. Косырева.

УДК 54(082)
ББК 24я43

Работа издана в авторской редакции
ISBN 978-5-91879-733-4

© Коллектив авторов, 2017

СОДЕРЖАНИЕ

Секция «Физикохимия неорганических и органических систем и материалов»	6
Секция «Органическая химия, биохимия и биотехнология»	33
Секция «Аналитическая химия и химическая экология»	66
Секция «Синтез и физикохимия высокомолекулярных соединений»	120
Секция «Теоретическая и прикладная электрохимия»	160
Секция «Компьютерная химия. Структура и реакционная способность»	177
Секция «Катализ в нефтепереработке»	198
Секция «Теория и методика преподавания химии»	240
Секция «Химическая и промышленная безопасность»	264

Секция
ФИЗИКОХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
И ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ И
МАТЕРИАЛОВ

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ДВОЙНОЙ СИСТЕМЕ ВОДА–ИЗОБУТИЛОВЫЙ СПИРТ

Капустина Д.В., Черкасов Д.Г.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: d.kapustina.1995@mail.ru

Изобутиловый спирт находит широкое применение в качестве растворителя в лакокрасочной промышленности, производстве пестицидов, душистых веществ, пищевых эссенций, лекарственных средств. [1]. Поэтому актуальной задачей является определение растворимости изобутилового спирта в различных растворителях, в частности, в воде в широком интервале температур.

В работе [2] авторы впервые обнаружили, что данная система характеризуется ВКТР, равной 133.5°C, а содержание изобутилового спирта в критическом растворе составляло 35.5 мас.%. Растворимость изобутилового спирта в воде равна 8.5 мас.% при 20 °C и 7.5 мас.% при 30°C. В [2] приводятся примерные значения составов жидких фаз и температура (-2.6°C) монотектического состояния. Авторы [3] исследовали растворимость компонентов системы вода–изобутиловый спирт в интервале температур 70 - 135°C и установили, что ВКТР равна 132.9°C (35.0 мас.% спирта). Авторы [4] изучали данную систему от 0 до ВКТР (134.2°C); содержание спирта в критическом растворе составило 35.2 мас.% спирта. Таким образом, растворимость компонентов в двойной системе вода–изобутиловый спирт была изучена в интервале температур от -2.6°C до значения ВКТР. Результаты определения координат верхней критической точки (ВКТ), полученные разными авторами, различаются. Определены примерные значения составов равновесных жидких фаз монотектического состояния [2].

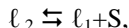
Настоящее исследование посвящено политермическому изучению фазовых равновесий в двойной системе вода–изобутиловый спирт в интервале -15-135°C с целью определения координат критической точки растворимости равновесия жидкость–жидкость, температуры и составов равновесных жидких фаз монотектического состояния.

Используемые в работе вещества подвергали тщательной очистке. Бидистиллированную воду ($n_D^{20}=1.3330$) получали на аппарате DEM-20

«MERA-POLNA». Препарат изобутилового спирта (квалификации «ч», Ангарский завод химреактивов, Россия) осушали прокаленным сульфатом магния в течение недели, затем фильтрат перегоняли на установке с елочным дефлегматором высотой 0.5 м и отбирали фракцию с температурой кипения 107.5-108.0°C. Методом ГЖХ (хромато-масс-спектрометр Finnigan, модель Trace DSQ) определили, что содержание изобутилового спирта в образце составляет 99.5 % ($n_D^{20}=1.3956$). Температуры кипения, показатели преломления и плотности растворителей совпали в пределах погрешности измерений со справочными данными [1].

Фазовые равновесия в смесях компонентов двойной системы $H_2O-i-C_4H_9OH$ изучали визуально-политермическим методом [5] в стеклянных ампулах при давлении паров в интервале температур $-15-135^\circ C$. Состав раствора, соответствующий критической точке растворимости, определяли экспериментально методом отношения объемов жидких фаз [6] и подтвердили графически путем построения диаметра Алексева [5] на поле расслоения фазовой диаграммы системы.

Фазовая диаграмма двойной системы вода–изобутиловый спирт в интервале $-15-135^\circ C$ представлена на рисунке. В системе при $-2.4^\circ C$ происходит неинвариантная монотектическая фазовая реакция:



где l_1 — органическая фаза, l_2 — водная фаза, S — твердая фаза, представляющая собой кристаллы льда. Ниже неинвариантной температуры осуществляется двухфазное моновариантное состояние l_1+S , представляющее собой насыщенный в отношении кристаллов льда раствор. Выше неинвариантной температуры осуществляются два моновариантных состояния: насыщенный в отношении кристаллов льда раствор с большим содержанием воды в жидкой фазе l_2+S и равновесие двух жидких фаз l_1+l_2 .

Область расслоения ограничена бинодальной кривой с экспериментально найденной ВКТ, соответствующей температуре $133.9^\circ C$ и содержанию спирта в растворе 35.79 мас.%. Бинодальная кривая отделяет поле расслоения l_1+l_2 от поля гомогенно-жидкого состояния, индексированного как l_1 или l_2 . На поле двухжидкофазного состояния построены ноды (рисунок) и определены графически составы равновесных жидких фаз при пятнадцати температурах (табл.1). Найдены составы равновесных водной и органической фаз монотектического состояния (содержание спирта в них равно 9.2 и 86.6 мас.%, соответственно), полученные методом графической экстраполяции линий кристаллизации и ветвей бинодальной кривой на

монотектическую прямую. Через середины нод проведен диаметр Алексева, который позволил графически подтвердить состав и температуру критического раствора (ВКТ).

Полученные нами результаты по взаимной растворимости, температуры монотектического состояния компонентов двойной системы вода–изобутиловый спирт в целом хорошо согласуются с данными работы [2]. Значение ВКТР (133.9°C) хорошо согласуются со значениями, полученным в работах [2, 4], хотя содержание спирта в критическом растворе несколько отличается.

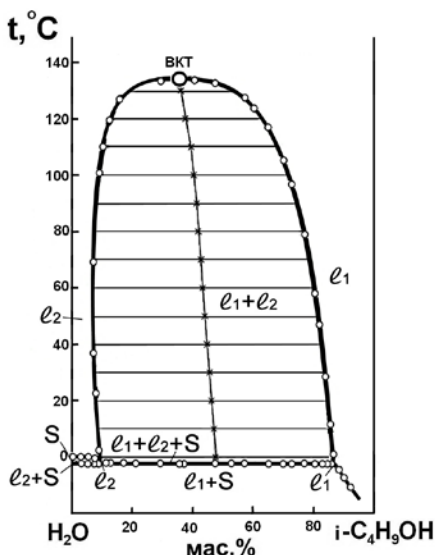


Рис. Фазовая диаграмма двойной системы вода – изобутиловый спирт в интервале температур $-15-135^\circ\text{C}$.

Список литературы

1. Химическая энциклопедия / гл. ред. И.Л. Кнунянц; в 5 т. М.: Сов. энцикл., 1988-1998. Т. 1-5.
2. De Santis R., Marrelli L., Muscetta P.N. // J. Chem. Eng. Data. 1976. Vol. 21, № 3. P. 324-327.
3. Hill A.E., Malisoff W.M. // J. Am. Chem. Soc. 1926. Vol. 48. P. 918-927.
4. Reber L.A., McNabb W.M., Lucasse W.W. // J. Phys. Chem. 1942. Vol. 46, № 4. P. 500-515.
5. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
6. Трейбал Р. Жидкостная экстракция: Пер. с англ. под ред. С.З.Кагана. М.: Химия, 1966. 724 с.

СИНТЕЗ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ

Маркина Н.Е., Захаревич А.М., Горбачев И.А., Маркин А.В.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: n.e.markina@mail.ru

Характерной чертой некоторых металлических (Au, Ag, Cu) наночастиц (НЧ) является сильное и специфическое взаимодействие с электромагнитным излучением, проявляющееся в возникновении поверхностного плазмонного резонанса (ППР) в видимой и ближней ИК областях спектра. Такие свойства стимулировали разработку многочисленных методик синтеза коллоидных НЧ металлов, в основном золотых и серебряных, различных размеров и формы [1]. Варьирование размера и формы являются инструментами, позволяющими настраивать положение полосы ППР, что открывает возможность получать НЧ с заданными свойствами без изменения их состава.

Медь является менее популярным материалом для изготовления плазмонных НЧ, главным образом потому, что изготовление химически стабильных НЧ меди с интенсивными полосами ППР сложнее. Основные сложности заключаются, во-первых, в подверженности меди (в особенности наноразмерной) быстрому окислению как на воздухе, так и в воде. Во-вторых, медь обладает менее выраженными плазмонными свойствами из-за более высокого взаимодействия валентных электронов с ядром атома по сравнению с серебром и золотом, что приводит к меньшей поляризуемости. К тому же межзонный переход (с 3d на 4sp орбитали) в атомах меди очень сильно гасит другие возможные плазмонные колебания, поэтому настройка плазмонного резонанса медных НЧ сильно ограничена.

Данная работа посвящена синтезу наночастиц меди относительно высокой концентрации и с интенсивной полосой ППР в видимой области.

Экспериментальная часть

Синтез НЧ меди проводили согласно следующей процедуре. Приготовили смесь, состоящую из 15 мл раствора ацетата меди (0.01 М) в диметилформамиде (ДМФА) с добавкой (2%) поливинилпирролидона (ПВП, молекулярная масса 40 000). Смесь нагревали до 40 °С, и затем добавляли раствор гидразина. Через 10 минут смесь нагревали до 60 °С

и выдерживали при данной температуре в течение 5 минут при перемешивании (до изменения окраски смеси).

Регистрацию спектров поглощения полученных НЧ меди в видимой области спектра проводили на спектрофотометре Synergy H1 (BioTek, США) с применением кварцевой кюветы (длина оптического пути 1 см).

Для оценки размера и формы синтезированных НЧ использовали метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием электронного микроскопа Mira II LMU (Tescan, Великобритания).

Результаты и их обсуждение

Синтез НЧ меди проводили в ДМФА с использованием гидразина и ПВП в качестве восстановителя и стабилизатора, соответственно. Одним из основных преимуществ предложенного способа синтеза является то, что синтез осуществляется на воздухе без необходимости создания инертной атмосферы для предотвращения окисления НЧ меди.

При растворении ацетата меди в растворе ПВП/ДМФА, полимер координационно связывает ионы металла, образуя светло-зелёный комплекс Cu_2^+ -ПВП [2], а после добавления гидразина образуется бесцветный комплекс $\text{Cu}[(\text{N}_2\text{H}_4)_2]^{2+} \cdot 2\text{AcO}^-$. Для восстановления Cu^{2+} в до металлической меди, проводили разложение комплекса с гидразином путем повышения температуры раствора до 60 °С. Рост НЧ (появление темно-синей окраски раствора) начинается уже с первой минуты после достижения требуемой температуры. После 5 минут выдерживания при 60 °С изменений в спектре поглощения НЧ не происходит, следовательно, НЧ полностью сформировались.

В спектре поглощения готовых НЧ меди (рис. 1) можно выделить две полосы: интенсивный пик при 630 нм и слабая широкая полоса при 460 нм. Данные пики характерны для спектров НЧ несферической формы, причем пик при 630 нм в основном связан внутривибрационными плазмонными колебаниями, а при 470 нм – с поперечными колебаниями [3]. Характеризация полученных НЧ меди методом ПЭМ (рис. 2) показала, что большинство частиц имеют форму усеченных треугольников (в основном шестиугольники). Также на изображениях видны более темные и узкие частицы, которые представляют собой те же гексагональные частицы, но расположенные перпендикулярно к падающему электронному пучку. Таким образом, полученные НЧ являются плоскими, что ранее нашло подтверждение в профиле спектра поглощения. Измерение среднего размера НЧ и его среднеквадратического отклонения осуществляли путем обработки

ПЭМ- изображений в программе ImageJ. Средний размер 40.5 ± 11.1 нм получен путем усреднения размеров более чем ста частиц.

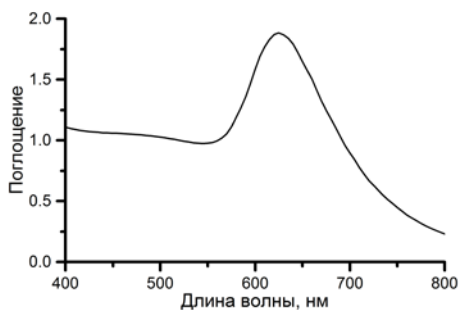


Рис. 1. Спектр поглощения НЧ меди.

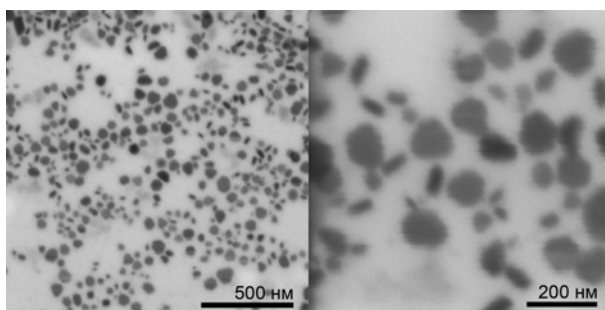


Рис. 2. ПЭМ-изображения НЧ меди при различном увеличении.

В заключение отметим, что благодаря своим плазмонным свойствам полученные предложенным методом НЧ меди можно использовать в качестве дешевой замены золотым и серебряным НЧ, которые широко применяются в сенсорах, работа которых основана на эффекте ППР (спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния света, поверхностно-усиленная флуоресцентная и инфракрасная спектроскопия) [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-03-00537).

Литература

1. Jahn M., Patze S., Hidi I.J., Knipper R., Radu A.I., Mühlig A., Yüksel S., Peksa V., Weber K., Mayerhöfer T., Cialla-May D., Popp J. Plasmonic nanostructures for surface enhanced spectroscopic methods. *Analyst* 2016, 141, 756-793.
2. Haas I., Shanmugam S., Gedanken A. Pulsed sonoelectrochemical synthesis of size-controlled copper nanoparticles stabilized by poly(N-vinylpyrrolidone). *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 16947-16952.
3. Pastoriza-Santos I., Liz-Marzan L. M. Colloidal silver nanoplates. State of the art and future challenges. *J. Mater. Chem.* 2008, 18, 1724-1737.

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ НА ГКР АКТИВНОСТЬ

Маркина Н.Е., Горбачев И.А., Захаревич А.М., Маркин А.В.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: n.e.markina@mail.ru

В течение последних 10 лет применение ГКР активных наноструктур на основе меди предлагается в качестве перспективной альтернативы для золотых и серебряный ГКР подложек. Использование более дешевых ГКР материалов на основе меди в одноразовых сенсорах позволит сделать метод ГКР более распространенным в аналитической химии. Самыми распространенными методами получения ГКР активных медных наноструктур являются химическое и электрохимическое травление, литография, вакуумное нанесение, восстановление в жидкой фазе. Коэффициент усиления медных ГКР подложек составляет от 10^3 [1] до 10^8 [2], что сравнимо с коэффициентом усиления ГКР подложек на основе золота или серебра.

Однако, несмотря на преимущество в стоимости, медные наноструктуры менее химически стабильны и подвержены окислению на воздухе [3]. Только в небольшом количестве работ, посвященных применению медных наноструктур в ГКР анализе, уделяется внимание проблеме окисления. Присутствие оксидной пленки на поверхности наноструктуры приводит к двум негативным для ГКР эффектам. Во-первых, в отличие от меди, ее оксиды проявляют значительно более слабый электромагнитный механизм усиления КР сигнала. Во-вторых, изменение химического состава поверхности медных наночастиц приводит к изменению механизма сорбции аналита, что также негативно сказывается на воспроизводимости результатов ГКР анализа. Таким образом, в данной работе проведено изучение влияния окисления наноразмерной меди на ГКР сигнал.

Экспериментальная часть

ГКР активные наночастицы (НЧ) меди были синтезированы путем борогидридного восстановления ионов меди. К 50 мл раствора сульфата меди(II) ($5 \cdot 10^{-3}$ М) в аскорбиновой кислоте (0.05 М) добавляли 5 мл свежеприготовленного в холодной воде (4 °С) раствора борогидрида натрия (4 мг/мл). Добавление раствора борогидрида производили

порциями каждые 30 секунд (5 раз по 1 мл) при одновременном УЗ воздействии (35 кГц) и периодическом перемешивании. Полученный красно-коричневый коллоид НЧ меди дополнительно обрабатывали УЗ в течение 3 мин.

Регистрацию спектров поглощения полученных НЧ меди в видимой области спектра проводили на спектрофотометре Synergy H1 (BioTek, США) с применением 96-луночного планшета. Оценку размера НЧ меди проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Mira II LMU (Tescan, Великобритания). Также образец исследовали методами атомно-силовой (АСМ) и туннельной микроскопии (Nanoeducator-II, NT-MDT, Россия), для чего НЧ меди промывали 2 раза водой (центрифугирование 2 мин. при 3 000 об./мин) для удаления избытка аскорбиновой кислоты, перерастворяли в спирте (для быстрого высыхания на подложке) и переносили на подложку из стекла с проводящим слоем на основе индий оловянного оксида.

ГКР измерения проводили с помощью зондовой нанолаборатории Интегра Спектра (NT-MDT, Россия). ГКР-спектры измеряли, используя смесь НЧ меди и родамина 6Ж (Р6Ж; 10^{-5} М), нанесенную на покровное стекло (соотношение компонентов 1:1 об.). В качестве возбуждающего источника применяли твердотельный лазер с длиной волны 473 нм и мощностью 5 мВт. Время регистрации сигнала составляло 10 секунд. Для получения усредненного сигнала проводили регистрацию не менее 20 спектров в различных точках одного образца.

Результаты и их обсуждение

Полученные НЧ меди, стабилизированные аскорбиновой кислотой, не обладают хорошей коллоидной стабильностью и представляют собой агрегаты. Согласно результатам СЭМ измерений (рис. 1а) размер НЧ меди в агрегатах составил 34 ± 12 нм. Спектр поглощения образца имеет характерный пик при 600 нм (рис. 1б), свидетельствующий о наличии у полученных НЧ меди плазмонных свойств.

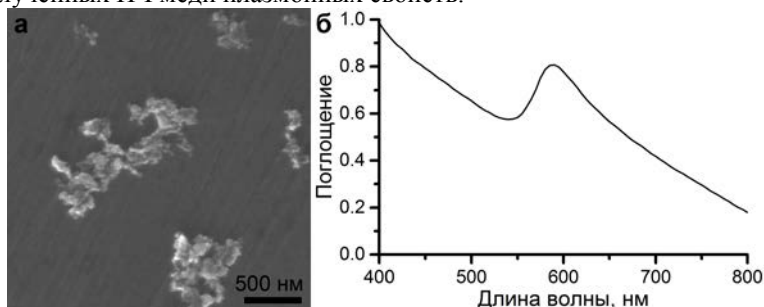


Рис. 1. СЭМ-изображение (а) и спектр поглощения (б) НЧ меди.

На рисунке 2а приведено изображение, полученное в ходе исследования НЧ меди методом АСМ, которое также свидетельствует о наличии агрегатов НЧ меди. Вольт-амперная характеристика образца (рис. 2б) имеет нелинейный вид, свойственный полупроводниковым структурам. Данный эффект связан с окислением меди до оксида меди(І), который обладает полупроводниковыми свойствами.

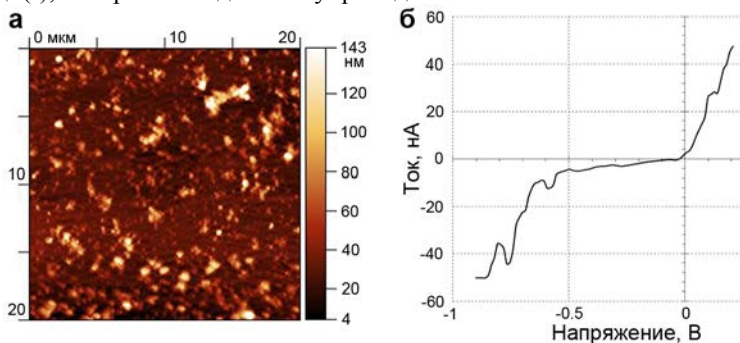


Рис. 2. АСМ-изображение (а) и вольт-амперная характеристика (б) НЧ меди.

Оценку способности НЧ меди усиливать КР сигнал проводили с помощью Р6Ж, стандартного модельного вещества, широко используемого в спектроскопии ГКР для тестирования ГКР активных материалов. Установлено, что концентрация аскорбиновой кислоты, использованной при синтезе, также влияет на интенсивность ГКР сигнала Р6Ж. Из спектров, представленных на рис. 3, видно, что уменьшение концентрации аскорбиновой кислоты приводит к ослаблению ГКР сигнала. При снижении концентрации аскорбиновой кислоты ниже 0.03 М характеристичный пик Р6Ж при 611 см^{-1} исчезает. Данную зависимость можно объяснить двумя факторами. Во-первых, аскорбиновая кислота может способствовать сорбции Р6Ж, выступая в роли связующего элемента на поверхности НЧ меди. Во-вторых, исходя из результатов измерения ВАХ для отмытых от аскорбиновой кислоты НЧ меди, можно заключить, что в воде при низкой концентрации аскорбиновой кислоты на поверхности НЧ меди образуется оксидный слой, который снижает ГКР активность НЧ меди, а также может плохо взаимодействовать с молекулами Р6Ж, что и снижает ГКР сигнал.

Следует отметить, что при добавлении аскорбиновой кислоты к отмытым НЧ меди ГКР сигнал появляется. Использование соляной и серной кислот также приводит к появлению сигнала. Таким образом, можно заключить, что появлению ГКР активности преимущественно

способствует обновлению поверхности за счет удаления оксидной пленки, что облегчает взаимодействие аналита с медной поверхностью. Таким образом, показано, что в нейтральной водной среде НЧ меди окисляются и для сохранения их ГКР активности необходимо принятие определенных мер, например, синтез в неводной среде или инертной атмосфере, стабилизация ПАВ [4] или полимерами [5], создание покрытий на основе графена [6].

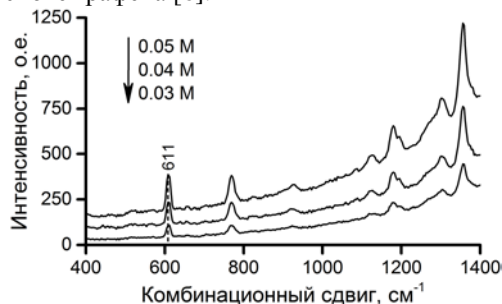


Рис. 3. ГКР спектры Р6Ж (10^{-5} М) в зависимости от концентрации аскорбиновой кислоты при синтезе НЧ меди.

Таким образом, в работе показана возможность простого синтеза ГКР-активных НЧ меди, определено влияние рН на усиливающую способность. Установлено, что понижение рН ведет к усилению ГКР сигнала за счет обновления поверхности НЧ меди в результате удаления окислов. Поэтому, для ГКР анализа с использованием НЧ меди более желательны образцы с кислой средой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-03-00537).

Литература

1. Mao A., Ding M., Jin X., Gu X., Cai C., Xin C., Zhang T. Direct, rapid synthesis of water-dispersed copper nanoparticles and their surface-enhanced Raman scattering properties. *J. Mol. Struct.* 2015. 1079. 396-401.
2. Shao Q., Que R., Shao M., Cheng L., Lee S. Copper nanoparticles grafted on a silicon wafer and their excellent surface-enhanced Raman scattering. *Adv. Funct. Mater.* 2012. 22. 2067-2070.
3. Chan H.Y.H., Takoudis C.G., Weaver M.J. Oxide film formation and oxygen adsorption on copper in aqueous media as probed by surface-enhanced Raman spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 357-365.
4. Kanninen P., Johans C., Merta J., Kontturi K. Influence of ligand structure on the stability and oxidation of copper nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* 2008. 318. 88-95.
5. Haas I., Shanmugam S., Gedanken A. Pulsed sonoelectrochemical synthesis of size-controlled copper nanoparticles stabilized by poly(N-vinylpyrrolidone). *J. Phys. Chem. B* 2006. 110. 16947-16952.
6. Liu Y., Hu Y., Zhang J. Few-layer graphene-encapsulated metal nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* 2014. 118. 8993-8998.

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕТРАГИДРАТА НИТРАТА ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ

Мукминова А.Р., Габов А.Л., Кистанова Н.С.

ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный
исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
E-mail: natalya.kistanova@gmail.com

При получении нитрата калия конверсионным способом из хлорида калия и нитрата кальция возникает проблема переработки маточного раствора. Одним из возможных продуктов кристаллизации маточного раствора является соединение состава $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Для определения физико-химических свойств этого вещества и поиска возможных способов переработки маточного раствора разработан способ получения тетрагидрата нитрата хлорида кальция.

По методике [2] $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в течение трех месяцев при упаривании раствора, полученного растворением в воде 40 г CaCl_2 и 60 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, в вакууме. Нами предложена методика получения крупнокристаллического тетрагидрата двойной соли в течение 1-2 дней.

Тетрагидрат нитрата хлорида кальция синтезировали методом порционного добавления безводного нитрата кальция к раствору (т. *P*, рис. 1), содержащему нитрат и хлорид кальция, в изотермических условия при постоянном перемешивании. Исходными реагентами для синтеза служили гексагидрат хлорида кальция и тетрагидрат нитрата кальция марки хч, безводный нитрат кальция марки ч, дистиллированная вода. Все расчеты проведены по фазовой диаграмме трехкомпонентной водно-солевой системы $\text{CaCl}_2 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C.

При достижении состава (т. *Q*, рис. 1), находящегося в области кристаллизации тетрагидрата нитрата хлорида кальция, и установления равновесия крупнокристаллическую твердую фазу отфильтровывали и сушили между листами фильтровальной бумаги.

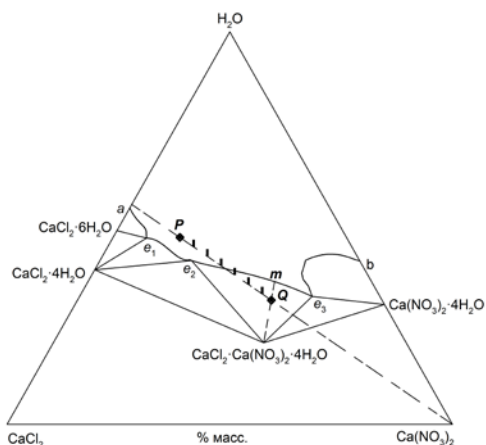


Рис. 1. Схема синтеза тетрагидрата нитрата хлорида кальция о фазовой диаграмме системы $\text{CaCl}_2\text{--Ca(NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C.

Фазовый состав порошкового образца исследован на дифрактометре D8 Advance ECO Bruker с кобальтовым анодом. Расшифровывали дифрактограммы с помощью пакета программ DIFFRACplus EVA 12. Съемку производили в интервале углов по 2θ от 10 до 110° (рис. 2).

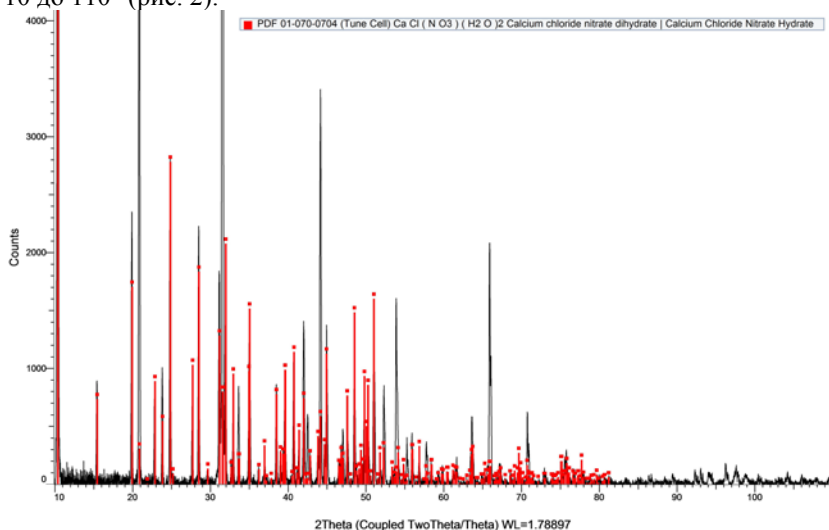


Рис. 2. Рентгенодифракционные спектры образца и эталона [2].

Рентгенофазовым анализом показано, что все пики на дифрактограмме соответствуют фазе орторомбического $\text{CaClNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (пространственная группа Pbca) с параметрами элементарной ячейки $a=9,020 \text{ \AA}$, $b=6,656 \text{ \AA}$ и $c=19,739 \text{ \AA}$.

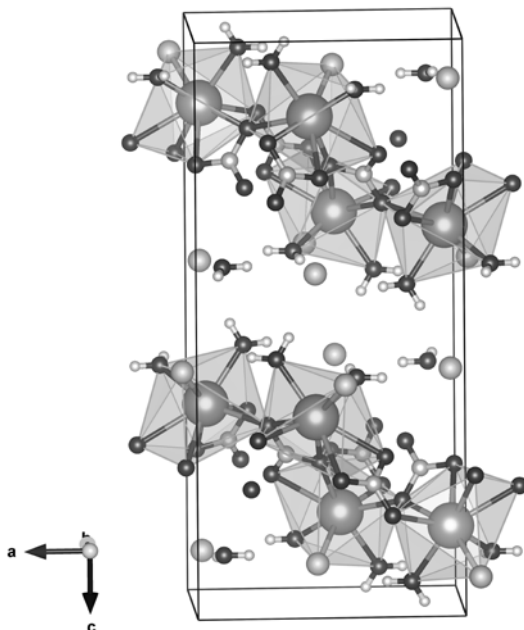


Рис. 3. Кристаллическая структура $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

В этой структуре каждый ион кальция октаэдрически окружен атомами кислорода двух молекул воды, атомом хлора и пятью атомами кислорода нитратных групп с типом координации T^{11} (рис. 3, [2]).

Литература

1. Ehret William F. Ternary systems: $\text{CaCl}_2\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ (25°), $\text{CaCl}_2\text{-Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ (25°) $\text{SrCl}_2\text{-Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ (25°), $\text{KNO}_3\text{-Pb}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ (0°) // J. Am. Chem. Soc. 1932, Vol. 54 (8), pp 3126–3134.
2. Leclaire P. A., Borel M. M. Identification et Structure du Chlorure Nitrate de Calcium Dihydrate // Acta Cryst. 1978. B34, 902-904.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ КАТИОНОВ НИКЕЛЯ (II) И МЕДИ (II) СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО БЕНТОНИТА

**Никитина Над.В., Никитина Нат.В., Плужникова К. В.,
Казаринов И.А.**

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»
410012, Россия, Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: kazarinovia@mail.ru

Целью данного исследования является изучение термодинамических характеристик процесса адсорбции катионов никеля (II) и меди (II) модифицированными сорбентами на основе природного бентонита.

Объектами исследования являлись следующие образцы гранулированных сорбентов (гранулирование осуществлялось методом экструзии глиняного «теста» и отжигом при 550°C в инертной атмосфере аргона):

- исходный бентонит – образец 1_БГО;
- исходный бентонит, модифицированный полигидроксикомплексами железа (III) по методу «соосаждения» (5 ммоль [Fe³⁺]/г бентонита) – образец Fe_МБГО.

Установлено, что модифицирование сорбенты являются мелкопористыми (наноструктурными) объектами с преобладанием пор размером 1.5–4.0 нм, величина удельной поверхности составляет 60-180 м²/г.

Показано, что модифицирование бентонита соединениями железа (III) приводит к увеличению сорбционной емкости полученных сорбентов по отношению к катионам никеля (II) и меди (II) (см. табл.1).

Таблица 1 – Предельные сорбции катионов никеля (II) и меди (II) сорбентами 1_БГО и Fe_МБГО при различных температурах

Образец сорбента	Т, К	Предельная сорбция катионов, мг/г	
		Ni ²⁺	Cu ²⁺
1_БГО	298	2.6	2.0
	308	3.1	2.4
	328	3.4	2.9
Fe_МБГО	298	4.3	3.7
	308	5.0	4.3
	328	6.1	5.4

Изучение термодинамических характеристик процесса сорбции позволило сделать ряд выводов (см. табл.2):

Таблица 2 – Предельные сорбции катионов никеля (II) и меди (II) сорбентами 1_БГО и Fe_МБГО при различных температурах

Катион	Образец сорбента	T, К	Kp, л/моль	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К
Ni ²⁺	1_ГО	298	8203	-22.3	-18.3	13.9
		308	6705	-22.6		
		328	4104	-22.7		
	Fe_МБГО	298	4493	-20.8	-13.1	26.2
		308	3916	-21.2		
		328	2726	-21.6		
Cu ²⁺	1_ГО	298	9864	-22.8	-15.6	24.4
		308	8221	-23.1		
		328	5495	-23.5		
	Fe_МБГО	298	4180	-21.0	-18.1	9.4
		308	3444	-21.0		
		328	2093	-21.0		

1. Значение энергии Гиббса является отрицательной величиной ($\Delta G < 0$) - процесс сорбции самопроизвольный.
2. Значение энтальпии имеет отрицательное значение ($\Delta H < 0$) - процесс сорбции протекает с выделением тепла.
3. Положительное значение энтропийной составляющей ($T\Delta S > 0$), по-видимому, связано с изменением структуры сорбентов («разрыхляемости») при взаимодействии катионов металлов с активными центрами поверхности сорбентов.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ: СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИСТИКА, ПРИМЕНЕНИЕ

**Новикова А.С., Соболев А.М., Дрозд Д.Д., Цюпка Д.В.,
Чепнян А.А., Горячева И.Ю.**

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: anastasiyanovik64@mail.ru

За последние 20 лет наука о наноструктурах быстро развивалась, открывая новые возможности для проектирования материалов в научных, технологических и промышленных отраслях. Причинами этого являются возможные применения наночастиц в нескольких чрезвычайно важных областях, например в области катализа, биотехнологии, здравоохранения, покрытий, текстиля, хранения данных, биомедицинских и фармацевтических исследованиях. Такие частицы могут быть получены с использованием металлических, металлоксидно-керамических, полимерных, углеродных, сердечно-оболочечных, сплавных, композитных и биологических компонентов [1]. Особый интерес завоевали полупроводниковые нанокристаллы - квантовые точки (КТ), которые обладают уникальными оптическими и электронными свойствами.

Типичные размеры КТ варьируются от 2 до 20 нм и зависят от материала, используемого для их приготовления. КТ: металлы (например, Ni, Co, Pt, Au) или (в основном) полупроводники [1]. Как правило, они представляют собой соединения типа AX, где A = Zn, Cd, Pb, Hg, Sn, X = S, Se, Te, и BY, где B = In, Ga, Y = P, As, а также гетеросоединения на их основе. Кроме того, интенсивно проводятся исследования КТ, основанные на кремниевых и углеродных материалах.

Благодаря своему маленькому размеру химические и физические свойства КТ сильно отличаются от объемных материалов. В металлах и других проводниках зоны проводимости и валентности перекрываются, образуя зону перекрытия. Получив любую допустимо малую энергию, электрон может свободно перемещаться между ними. В изоляторах же существует большой энергетический барьер для электронов, что существенно усложняет проводимость. В случае полупроводника энергетический барьер для проводимости является промежуточным между проводниками и изоляторами. Валентная зона полностью

заполнена, тогда как зона проводимости остаётся пустой при абсолютном нуле температуры. Между ними находится достаточно небольшой интервал и при действии энергии извне электрон с нижней зоны (валентной) может перескочить в верхнюю зону (проводимости). При этом в валентной зоне остаётся положительный заряд - дырка. Под действием электростатических сил образуется экситон-система из электрона и оставленной им дырки. В твердых телах присутствует квантовое ограничение движения электронов в одном, двух или трех направлениях, как это следует из решения уравнения Шредингера. В отличие от объемных полупроводников, КТ имеют трехмерное квантовое ограничение (конфайнмент) движения электронов и дырок. Так электрон, помещенный в ограниченную область пространства, может занимать только дискретные энергетические уровни. При переходе носителей заряда между энергетическими уровнями в квантовой точке может излучаться или поглощаться фотон [2]. При поглощении входящего фотона, обладающего достаточной энергией для возбуждения электрона, происходит перемещение электрона от валентной зоны до зоны проводимости, образуя дырку в валентной зоне. Когда электрон релаксирует обратно в валентную зону, рекомбинируя с дыркой, излучается фотон с энергией, пропорциональной величине запрещенной зоне материала. Существование в нанокристаллах большого количества энергетических уровней определяет наличие широкого спектра поглощения КТ. Таким образом, регулируя размер квантовой точки можно изменять энергию испускаемого фотона, и соответственно, настраивать длину волны испускаемого излучения. Так, для частиц с меньшим размером характерно голубое свечение, а для более крупных - красное [1,2]. Это уникальное свойство КТ открывает огромный потенциал для практического применения. Они могут найти широкое применение в оптоэлектрических системах, таких как светоизлучающие диоды и плоские светоизлучающие панели, лазеры, ячейки солнечных батарей и фотоэлектрических преобразователей, как биологические маркеры.

Кроме того, для КТ характерно высокое отношение площади поверхности к объему, так как диаметр КТ составляет всего несколько нанометров. Так на поверхности может находиться до 80% атомов нанокристалла. Наличие такого высокого отношения предполагает, что свойства поверхности оказывают значительное влияние на оптические и структурные свойства частиц [1]. Образующиеся поверхностные дефекты, служащие ловушками для носителей заряда, ухудшают показатели квантового выхода (КВ) люминесценции КТ. Органические лиганды,

окружающие коллоидные наночастицы, не обеспечивают достаточной защиты от окружающей среды или полной пассивации поверхностных дефектов. Обычно, для повышения КВ и фотостабильности, на люминесцирующие ядра наносят слой более широкозонного полупроводника со схожими структурой и составом. Это является необходимым условием для равномерного роста оболочки без образования дефектов на границе фаз. Такая оболочка более широкозонного полупроводника не поглощает свет, испущенный ядром КТ. Благодаря структуре ядро-оболочка внешний слой пассивирует поверхность люминесцирующего ядра – уменьшает число свободных валентностей, тем самым значительно повышая КВ люминесценции. Также внешний слой пространственно отделяет экситон ядра от окружающей среды, уменьшая чувствительность оптических свойств к внешним колебаниям, в результате чего КТ структуры ядро-оболочка обладают значительно большим КВ и фотостабильностью по сравнению с исходными ядрами [3].

В нашей лаборатории мы занимаемся синтезом и модификацией КТ структуры ядро/оболочка. В целях использования получаемых частиц в биологических системах проводится гидрофилизация КТ методами замены лигандов (силанизация) и инкапсулирования (покрытие амфифильными полимерами, кальцийкарбонатные капсулы). Для применения КТ в иммунохимических методах анализа, поверхность уже гидрофилизированных КТ модифицируется различными функциональными группами (такими как amino, карбокси и эпокси). Исследуются свойства КТ при различных способах гидрофилизации в водных растворах с широким диапазоном рН и ионной силы, а так же при внесении их в микроструктурные оптические волокна. На сегодняшний день, нами получены образцы биосовместимых гидрофильных люминесцентных меток на основе КТ. Они характеризуются длиной волны экстинкции в видимой области спектра, высоким значением кантового выхода (50-70%) и фотостабильностью.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки
(проект 4.1063.2017/4.6).*

Список литературы

1. Kamat, P.V. Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters. The Journal of Physical Chemistry C 2008, 112, 18737-18753.
2. Rogach, A.L. Semiconductor nanocrystal quantum dots: synthesis, assembly, spectroscopy and applications. Wien: Springer, 2008.
3. Beloglazova N.V., Goryacheva I.Yu., Shmelin P.S., Kurbangaleev V., De Saeger S. Preparation and characterization of stable phospholipids-silica nanostructures loaded with quantum dots // Journal of Materials Chemistry B 2015, 3, 180-183.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, ВРЕМЕНИ ОТЖИГА И ПЛАВНЕЙ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРА НА ОСНОВЕ ОКСОСУЛЬФИДА ИТРИЯ, АКТИВИРОВАННОГО ЕВРОПИЕМ

Пономарева Т.С., Акмаева Т.А.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: tatyanka.ponomareva.97@mail.ru

В настоящее время люминесцирующие вещества находят широкое практическое применение. Неорганические люминофоры используют в информационных табло, дисплеях, телевизионных экранах и других отображающих устройствах. Все цветопередающие устройства для кодирования информации содержат три типа кристаллофосфоров: с красным, зеленым и синим цветом свечения (RGB).

Насыщенным красным цветом обладают люминофоры, активированные европием (Eu^{3+}) на основе оксосульфида иттрия, который обладает рядом преимуществ по сравнению с другими люминофорами красного цвета свечения. Люминофоры на основе оксосульфида иттрия, активированные европием имеют следующие преимущества: узкий спектр излучения, устойчив к электронной бомбардировке гарантирует его долговечность. Одной из основных проблем совершенствования данного люминофора с красным цветом свечения является проблема улучшения интенсивности свечения и эффективности люминофора. На изменение этих факторов большое значение оказывает температурно-временной режим отжига и использование различных плавней.

Плавни необходимы для ускорения гомогенизации реакционной смеси при более низких температурах и увеличения скорости протекания твердофазных реакций, так как входящие оксалаты иттрия и европия имеют высокие температуры плавления.

Образцы, полученные с использованием в качестве плавней карбонатов лития, натрия и калия были подвергнуты рентгенофазовому анализу. Результаты представлены на дифрактограммах рисунка 1. Как видно из рисунка, образцы оксосульфида иттрия, активированного европием с хорошо сформированной кристаллической структурой получены при использовании в качестве плавня карбоната натрия. (рис 1 в).

В дальнейшем кристаллофосфоры получали в присутствии карбоната натрия в качестве плавня, так как в его присутствии сульфирование оксидов проходило более полно.

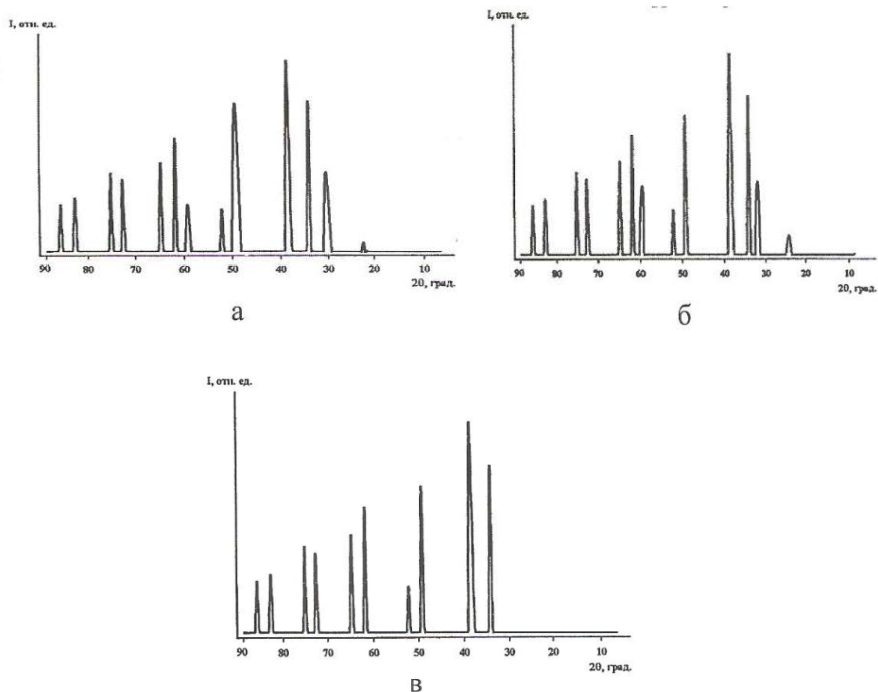


Рис.1. Дифрактограммы образцов $Y_2O_2S:Eu$, полученные с различными плавнями: а – Li_2CO_3 ; б – K_2CO_3 ; в – Na_2CO_3 .

Для подбора оптимального температурно-временного режима нами было синтезировано 4 серии образцов люминофоров. Состав отжигаемой шихты представлял смесь твердых веществ: Лучшей кристаллической структурой обладал люминофор, синтез которого был осуществлен в следующем температурно - временном интервале: $110\text{ }^\circ\text{C}$ – 30 мин., $300\text{ }^\circ\text{C}$ – 30 мин., $470\text{ }^\circ\text{C}$ – 40 мин., $600\text{ }^\circ\text{C}$ – 30 мин., $750\text{ }^\circ\text{C}$ – 20 мин., $900\text{ }^\circ\text{C}$ – 30 мин., $1000\text{ }^\circ\text{C}$ – 60 мин. (рис. 2 г).

С помощью спектрального комплекса Shimadzu UV-1800 были сняты спектры фотолюминесценции, представляющие собой функцию распределения излучаемой люминофором энергии по длинам волн. Все полученные люминофоры имеют максимум излучения в области 625 нм, как видно из рис. 3.

Наиболее высокой интенсивностью фотOLUMИнесценции обладают образцы люминофоров, с использованием в качестве плавня карбоната натрия, полученные в температурно-временном интервале указанном нами выше.

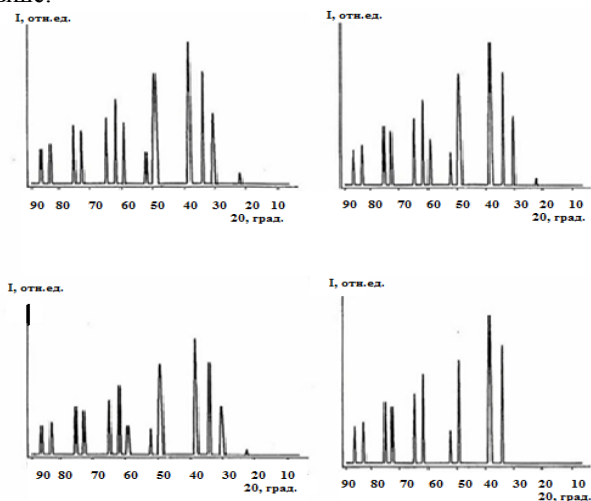


Рис.2. Дифрактограммы образцов $Y_2O_2S:Eu$, полученные оксидов: а – 20 °C постепенный нагрев до 950 °C и 4 ч. при 950°C; б – 20 °C постепенный нагрев до 950 °C и 6 ч. при 950 °C; в – 110 °C – 30 мин., 300 °C – 30 мин., 470 °C – 40 мин., в другую печь при 800 °C – 40 мин.; г – 110 °C – 30 мин., 300 °C – 30 мин., 470 °C – 40 мин., 600 °C – 30 мин., 750 °C – 20 мин., 900 °C – 30 мин., 1000 °C – 60 мин.

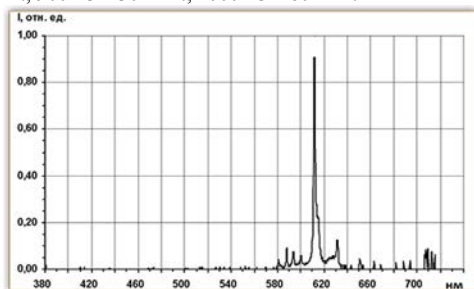


Рис.3. Спектры фотOLUMИнесценции поликристаллического образца при возбуждающем излучении с длиной волны 300 нм $Y_2O_2S:Eu$.

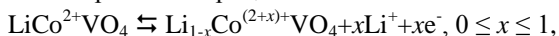
РАЗРАБОТКА ВАНАДАТА(V) КОБАЛЬТА(II)-ЛИТИЯ КАК ВЫСОКОВОЛЬТОВОГО ЛИТИЙ-АККУМУЛИРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА

Рыбаков К.С., Ушаков А.В.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: rybakov-ks@ya.ru

За последние три десятилетия были предложены и нашли широкое коммерческое применение различные катодные материалы для литий-ионного аккумулятора, а именно, оксид кобальта(III)-лития LiCoO_2 (теоретический предел удельной ёмкости 274 мА·ч/г, практически реализованная удельная ёмкость 150 мА·ч/г, рабочий потенциал 3,9 В относительно литиевого электрода), литий-марганцевая шпинель LiMn_2O_4 (148 мА·ч/г, 120 мА·ч/г, 3,9–4,1 В), фосфат железа(II)-лития LiFePO_4 (170 мА·ч/г, 160 мА·ч/г, 3,5 В) и другие¹. Каждый из упомянутых материалов имеет определённые достоинства и недостатки, определяющие сферу их конечного применения.

Примечательным можно считать поведение ванадата(V) кобальта(II)-лития со структурой инвертированной шпинели, поскольку для него возможен обратимый процесс:



обеспечивающий обратимую экстракцию одного иона лития и теоретическую удельную ёмкость 148 мА·ч/г при рабочем потенциале в 4,2 В vs. Li^+/Li , который выше, чем для приведённых ранее веществ². Большинство подходов к получению данного соединения основано на золь-гель методе и на классическом керамическом синтезе. Авторами данной работы за основу взят твердофазный синтез с предварительной механической активацией смеси исходных веществ в среде органического растворителя как подход, позволяющий получать продукт с меньшими энергетическими и временными затратами³.

На первой стадии исходные вещества (Li_2CO_3 , V_2O_5 , $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), взятые в стехиометрическом соотношении, помещались в размольный стакан планетарной мельницы и заливались ацетоном. Далее осуществлялась механическая активация в планетарной мельнице АГО-2. После активации подготовленная смесь помещалась в трубчатую печь, где осуществлялся нагрев до

температуры, которая варьировалась от 600 до 800°C, с выдержкой на протяжении 6–12 часов.

Для определения фазового состава синтезированных образцов использовался рентгенофазовый анализ. Фазовый состав устанавливался путём сопоставления набора экспериментальных отражений с карточками базы PDF–2. В качестве основной фазы в каждом из синтезированных образцов выступает LiCoVO_4 (PDF #38-1396), также достоверно были определены следующие примеси: Co_3O_4 (PDF #42-1476) и LiCoO_2 (PDF #44-0145). В зависимости от параметров синтеза соотношение между этими фазами изменяется либо в пользу LiCoVO_4 , либо в пользу примесных фаз. Образец, синтезированный при температуре 700°C с выдержкой 12 часов, имеет в своём составе больше целевой фазы и параметр её элементарной ячейки наиболее близок к литературному значению². Образцы, синтезированные при этой же температуре, но с выдержкой в 8 и 10 часов, содержат больше примесей. У образцов, синтезированных при 750°C и 800°C с выдержкой в 10 часов, также наблюдается уменьшение доли основной фазы, и увеличение параметров элементарной ячейки в сравнении с литературным значением.

Электрохимические исследования с целью выяснения таких характеристик полученных образцов, как удельная ёмкость и способность к циклированию, проводились в трёхэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода использовался LiCoVO_4 , а в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения металлический литий, в качестве электролита применялся 0,67 М раствор LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана. Электрохимические характеристики образцов находятся в определённой зависимости от условий их синтеза. Лучшей удельной разрядной ёмкостью 44 мА·ч/г обладает образец, полученный при температуре отжига 700°C и длительности 12 часов (**рисунок 1**). Изменению температуры в большую или меньшую сторону от 700°C помимо снижения электрохимических показателей соответствует снижение выхода целевой фазы и увеличение параметра решетки.

Удельная ёмкость лучшего образца далека от теоретического значения, наблюдается сильная деградация. Для определения её причины использовали метод построения нормированных гальваностатических кривых⁴. Сохранение формы кривых свидетельствует о неизменности механизма внедрения лития в ванадат(V) кобальта(II)-лития, а уменьшение ёмкости связано с возрастанием омического сопротивления в результате образования

пассивных плёнок на поверхности шпинели. Для улучшения электропроводности было принято решение допировать материал марганцем. Рентгенофазовый анализ легированных образцов, полученных с замещением части исходного ацетата кобальта на ацетат марганца с сохранением режима синтеза, показал, что новых фаз, относящихся к соединениям марганца, не обнаружено, а основная фаза характеризуется увеличенным параметром решётки. Следовательно, произошло полное химическое взаимодействие, и марганец занял одну из доступных позиций в шпинели. Однако данная модификация привела к снижению уровня удельной разрядной ёмкости и к некоторому изменению формы гальваностатических кривых (рисунк 2).

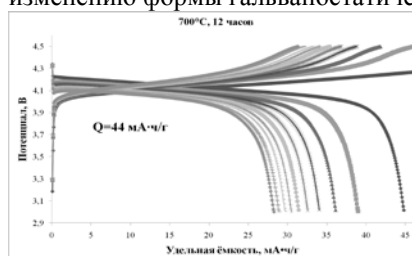


Рисунок 1 - Кривые гальваностатического заряда/разряда LiCoVO_4 . ($t=700^\circ\text{C}$, $\tau=12$ ч).

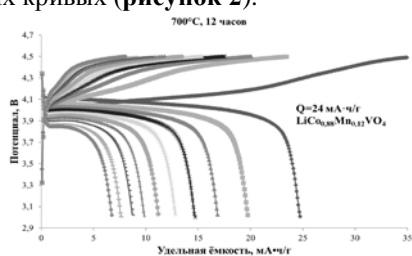


Рисунок 2 - Кривые гальваностатического заряда/разряда $\text{LiCo}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{VO}_4$. ($t=700^\circ\text{C}$, $\tau=12$ ч).

В соответствии с полученными результатами будет производиться дальнейшая оптимизация свойств материала за счёт вариации параметров синтеза, природы и концентрации легирующих добавок, не приводящих к значительному увеличению параметра решетки, поскольку установлено, что сближение значения этого параметра с литературным определяет повышение удельной ёмкости.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №16-33-00591).

Список литературы

1. Тарнопольский В. А. Некоторые тенденции усовершенствования катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. – 2008. – Т. 8. – №. 1.
2. Prakash D., Masuda Y., Sanjeeviraja C. Structural, electrical and electrochemical studies of LiCoVO_4 cathode material for lithium rechargeable batteries // Powder technology. – 2013. – Т. 235. – С. 454-459.
3. Косова Н. В., Девяткина Е. Т. Синтез наноразмерных материалов для литий-ионных аккумуляторов с применением механической активации. Исследование их структуры и свойств // Электрохимия. – 2012. – Т. 48. – №. 3. – С. 351-351.
4. Кулова Т. Л., Скундин А. М. Простой метод диагностики причин деградации электродов при циклировании литий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. – 2011. – Т. 11. – №. 4.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО БЕНТОНИТА И УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННОГО ПИРОЛИЗОМ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В УСЛОВИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КАРБОНИЗАЦИИ

Тарасова Н.С., Чеснокова Т.В., Комов Д.Н., Казаринов И.А.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»
410012, Россия, Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: kazarinovia@mail.ru

При решении конкретных сорбционных проблем наноструктурные сорбенты на основе дисперсных алюмосиликатов и глин модифицируют продуктами термического разложения различных органических прекурсоров. Такие науглероженные сорбенты находят, наряду с активированными углями, все более широкое практическое применение. Карбонизированные или науглероженные природные или искусственные материалы используются, например, при очистке жидких сред от органических веществ, катионов различных металлов, микроорганизмов, а также для других целей. Возможность использования углеродных наносорбентов на основе глин как высокоэффективных сорбентов и катализаторов обуславливает высокую научно-практическую заинтересованность в получении и исследовании таких материалов.

Целью данной работы явилось получение композиционных сорбентов нового поколения на основе природного бентонита и углерода, введенного пиролизом древесных опилок в условиях каталитической карбонизации и изучение их физико-химических и адсорбционных свойств.

Получены композитные сорбенты на основе природного бентонита (2 г) и углерода, вводимого пиролизом древесные опилки (1 г) в условиях каталитической карбонизации. В качестве катализатора использовался хлорид железа (III).

Существенное влияние ведение пиролитического углерода оказало на дисперсный состав композитных сорбентов на основе бентонита: повысилась до 32 % доля частиц с размером от 10 до 50 мкм; снизилось до 9 % доля частиц с размером от 200 до 500 мкм.

Установлено, что процесс адсорбции хромат-, селенит- и арсенат-анионов описывается изотермой сорбции типа Ленгмюра. Показано, что модифицирование природного бентонита пиролитическим углеродом приводит к повышению его сорбционных свойств: установлено увеличение

предельной сорбционной емкости исследуемых кислородсодержащих анионов в 2-3 раза по сравнению с исходным бентонитом (см. табл.).

Таблица – Предельные сорбции хромат-, селенит- и арсенат-анионов исследуемыми сорбентами.

Анион	Сорбент	A_{∞}, мг/г
хромат	исходный бентонит	1,5
	бентонит+древесные опилки + FeCl ₃ (0,25г)	2,5
	бентонит+древесные опилки + FeCl ₃ (0,5г)	2,7
	бентонит+древесные опилки + FeCl ₃ (0,75г)	3,8
селенит	исходный бентонит	1,9
	бентонит+древесные опилки + FeCl ₃ (0,25г)	3,7
	бентонит+древесные опилки + FeCl ₃ (0,5г)	4,0
	бентонит+древесные опилки + FeCl ₃ (0,75г)	4,6
арсенат	исходный бентонит	1,5
	бентонит+древесные опилки + FeCl ₃ (0,25г)	2,9
	бентонит+древесные опилки + FeCl ₃ (0,5г)	3,2
	бентонит+древесные опилки + FeCl ₃ (0,75г)	4,0

Секция
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, БИОХИМИЯ
И БИОТЕХНОЛОГИЯ

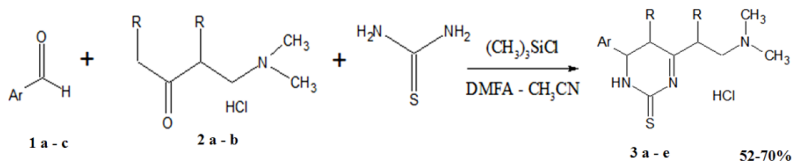
СИНТЕЗ И ЭКОТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТИОКАРБАМИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРОПИРИМИДИНОВОГО РЯДА

**Анисков А.А., Тумский Р.С., Аль-Шемали Аммар Радхи Обейд
(Ирак), Губина Т.И.,* Ухова А.А.,* Исаева С.В.*, Клочкова И.Н.**

Саратовский национальный исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: aniskovaa@mail.ru

*Саратовский государственный технический университет имени Ю.А.
Гагарина
410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77.
E-mail: gubinati@mail.ru

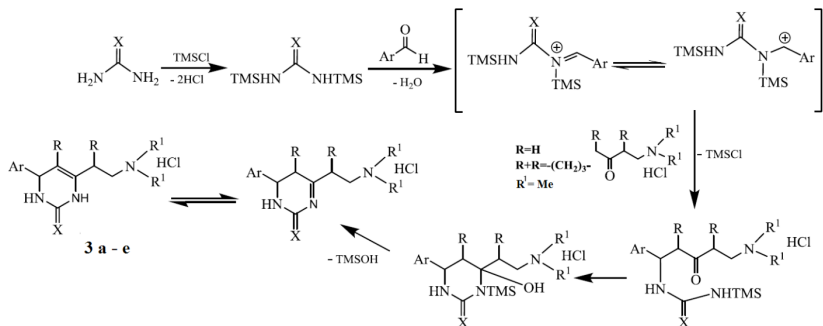
Тиокарбамиды гетероциклической природы, в частности, гидропиримидинового ряда представляют интерес как эффективные средства защиты растений [1]. С целью расширения ассортимента иммуномодуляторов и регуляторов растительного морфогенеза разработана препаративно удобная методика синтеза дигидропиримидинтионов посредством эквимольного трехкомпонентного взаимодействия карбонильных соединений с тиомочевинной в условиях апротонного кислотного катализа при комнатной температуре. В качестве карбонильной составляющей нами впервые использованы кетоны Манниха ациклического и



1: Ar=Ph (**a**), Ar=2-Cl-C₆H₄ (**b**), Ar=4-NO₂-C₆H₄ (**c**); **2:** R=H (**a**), R+R= -(CH₂)₃- (**b**);
3: Ar=Ph, R=H (**a**), Ar=2-Cl-C₆H₄, R=H (**b**), Ar=2-Cl-C₆H₄, R+R= -(CH₂)₃- (**c**);
Ar=4-NO₂-C₆H₄, R=H (**d**); Ar=4-NO₂-C₆H₄, R+R= -(CH₂)₃- (**e**)

Вероятно, в присутствии кислоты Льюиса ключевым интермедиатом является тиокарбамоилиминиевый катион, образующийся при

взаимодействии альдегида и тиомочевины, последующая конденсация которого с β -аминокетоном приводит к образованию целевой дигидропиримидиновой системы:



В спектрах ЯМР ^1H всех дигидропиримидин-2-(ти)онов (3 a, b, d) и гексагидрохиназолин-2-тионов (3 c, e) в слабых полях регистрируются отдельные сигналы протонов при атомах азота гетерокольца (8.30-8.56; 8.65-8.73 м.д.), что является спектральным доказательством преимущественного существования (тио)карбонильной таутомерной формы и позволяет отнести полученные соединения к классу циклических (тио)мочевин. В спектрах ЯМР ^{13}C атом углерода карбонильной (2a, b) и тиокарбамидной (3 a, e) групп обнаруживаются в слабополюсной области спектра: 208.4-210.2 м.д. и 189.8-192.6 м.д. соответственно.

Изучение биоактивности соединений 3a-c показало, что они обладают рострегулирующей активностью в отношении ряда зерновых и овощных культур, что приводит к положительному морфогенезу вследствие стимуляции процессов клеточного метаболизма [2]. Экотоксикологическая оценка препаратов указанных рядов ранее не проводилась. В целях установления границ экологической безопасности исследовано влияние соединений 3a-c на простейших представителей экосистемы. В качестве тест-объектов использовались инфузория *Paramecium caudatum*, дафния *Daphnia magna* и водоросли *Scenedesmus quadricauda*. Установлено отсутствие выраженного отрицательного эффекта на жизнедеятельность простейших организмов указанных видов для соединений гидропиримидинового ряда в широком интервале изученных концентраций (10^{-11} - 10^{-2} г/л).

Таким образом, предложен одностадийный метод синтеза функционализированных гидропиримидинтионов, представляющих интерес как потенциальные регуляторы растительного морфогенеза. Показана перспективность использования кетонов Манниха в трехкомпонентном синтезе тиокарбамидов гидропиримидинового ряда.

Литература

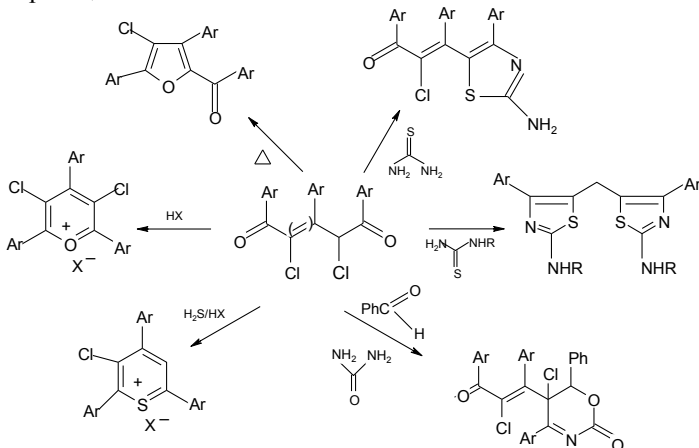
1. Аниськов А.А., Щекина М.П., Тумский Р.С., Андреев К.А., Клочкова И.Н. // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии. Сб. научн. тр. Саратов: "Саратовский источник". 2015. С. 7-10.
2. Клочкова И.Н., Аниськов А.А., Щекина М.П., Тумский Р.С. // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. 2016. Том 16, выпуск 1. С. 43-47.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ α -БРОМПЕНТАН-1,5-ДИОНОВ

**Баталин С.Д., Аль Саммаррай Анес Исмаил Салех (Ирак),
Пчелинцева Н.В., Федотова О.В.**

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: batalinsd@bk.ru, PchelinzevaNV555@mail.ru

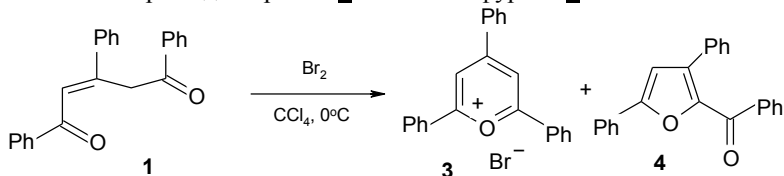
α -Галогенпент-2-ен- и пентан-1,5-дионы представляют собой активные субстраты в реакциях с нуклеофильными реагентами и позволяют получить галогензамещенные гетероциклические соединения различных рядов. При использовании дихлорпентен- и пентандионов получены хлорсодержащие гетероциклические соединения - ароилхлорфураны, моно- и дихлорпиридины, хлорзамещенные соли пирилия и тиопирилия, а также замещенные аминотиазолы, оксазалиноны и др. [1,2]. Все превращения протекают в жестких условиях, что связано с малой подвижностью галогена в условиях реакции.



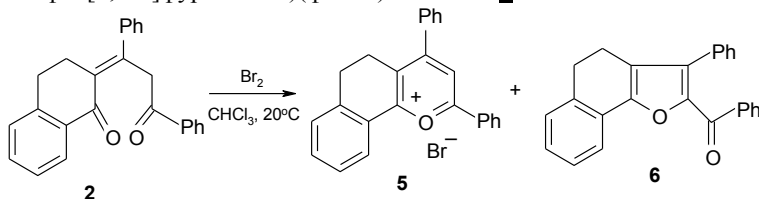
С целью увеличения активности галогена в реакциях с нуклеофильными реагентами, нами разработаны новые подходы введения атома брома в структуру 1,3,5-трифенил-2-пентен- и пентандионов с использованием различных бромлирующих агентов.

Ранее установлено [3], что при бромировании 1,3,5-трифенил-2-пентен-1,5-диона **1** выделить продукт монобромирования не удастся

вследствие того, что даже в мягких условиях бромирования – действие бромом в CCl_4 при $0^\circ C$ осуществляется гетероциклизация с образованием бромида пирилия **3** и бензоилфурана **4**.



Показано [4], что для конденсированного аналога - дикетона тетрагидронафталинового ряда **2** - ароматизация в мягких условиях (Br_2 , $CHCl_3$, $20^\circ C$) превалирует над бромированием и сопровождается также образованием бромида бензогидрохроменилия **5** и (4,5-дигидро-3-фенилнафто[1,2-b]фуран-2-ил)(фенил)метанола **6**.



Таким образом, получить продукт бромирования пентендионов **1,2** – сложная задача. Нами найдены условия монобромирования в различных условиях 1,3,5-трифенилпентан-1,5-диона (**7**) до 2-бром-1,3,5-трифенилпентан-1,5-диона (**8**).

Проведена оптимизация известной [5] методики бромирования с использованием молекулярного брома путем варьирования условий реакции, что позволило увеличить выход продукта и уменьшить время реакции (табл.1).

Ввиду сложности и неудобности работы с бромом из-за того что он является легколетучей токсичной жидкостью, предложено использование альтернативных способов бромирования соединения **7**.

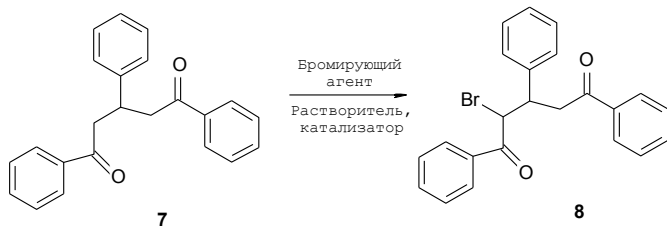
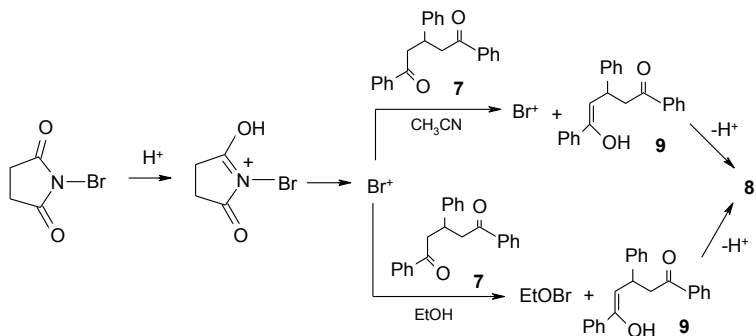


Табл. 1. Условия реакции бромирования 1,3,5-трифенилпентан-1,5-диона (7).

Реагент	Растворитель	Температура	Катализатор	Время, ч	Выход, %
Br ₂	CH ₂ Cl ₂	40°C	0.1 eq. AcOH	2	74.9
Br ₂	CH ₂ Cl ₂	40°C	0.1 eq. TsOH	1.5	78.5
Br ₂	EtOH	60°C	0.1 eq. AcOH	1.5	80.4
Br ₂	EtOH	60°C	0.1 eq. TsOH	1	82.5
N-бромсукцинимид	CH ₃ CN	80°C	0.1 eq. TsOH	1	82.4
N-бромсукцинимид	EtOH	78°C	0.1 eq. TsOH	1	79.4
Br ₂	CH ₃ CN	20°C	PhI(OAc) ₂ , AcOH	0.2 5	94.0

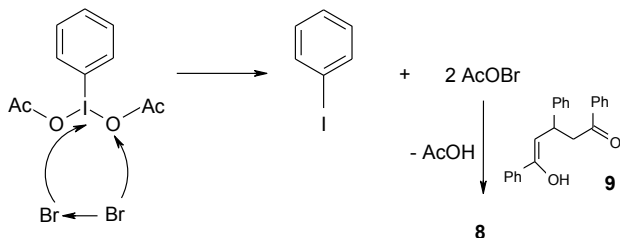
При действии в качестве бромирующего агента N-бромсукцинимид получен продукт **8** за небольшой промежуток времени с хорошим выходом. Известно [6], что в кислой среде N-бромсукцинимид является источником катионов брома. В зависимости от растворителя дальнейший путь реакции может быть разным. В ацетонитриле катион брома не претерпевает изменений и реагирует с енолом **9**, в этаноле образуется этилгипобромит, который является поставщиком катиона брома.



Лучшим из обсуждаемых для реакции бромирования методом является использование соединения гипервалентного йода, а именно диацетоксийодбензола, позволяющего получить целевой 2-бром-1,3,5-трифенилпентан-1,5-дион (**8**) быстро и с хорошим выходом (94%).

Предполагаемый механизм подразумевает взаимодействие поляризованной молекулы брома с диацетоксийодбензолом, образуя

ацетилгипобромит, который является поставщиком катиона брома и галогенирует субстрат **9**.



Состав и строение 2-бром-1,3,5-трифенилпентан-1,5-диона (**8**) установлены на основании данных элементного анализа, ЯМР спектроскопии.

Список литературы

1. Харченко, В.Г., Пчелинцева, Н.В., Маркова, Л.И., Федотова, О.В. Кислородсодержащие гетероциклические соединения на основе 1,5-дикетонов / В.Г.Харченко, Н.В.Пчелинцева, Л.И.Маркова, О.В.Федотова // Журн. органич. химии. - 2000. - Т. 36, № 7. - С. 1154-1174.
2. Пчелинцева, Н.В., Харченко, В.Г., Маркова, Л.И., Федотова, О.В. Реакции 1,5-дикетонов с аммиаком и его замещенными / Н.В.Пчелинцева, В.Г.Харченко, Л.И.Маркова, О.В.Федотова // Химия гетероцикл. соед. - 2003. № 9. - С. 1283-1304.
3. Пчелинцева, Н.В., Степанова, Е.В., Николаева, Е.А., Харченко, В.Г. Взаимодействие 1,3,5-триарил-2-пентен-1,5-дионов с бромом / Н.В.Пчелинцева, Е.В.Степанова, Е.А.Николаева, В.Г.Харченко // Журн. органич.химии. - 1997. - Т.33, вып.2. - С. 295-298.
4. Пчелинцева, Н.В., Цимбаленко, Д.А., Федотова, О.В. Химия 1,5-дикетонов. I. Галогенирование 2-пентен-, пентан-1,5-дионов и конденсированных аналогов / Н.В.Пчелинцева, Д.А.Цимбаленко, О.В.Федотова // Журн.органич.химии. - 2007. - Т.43, № 9. - С.1292-1296.
5. Харченко, В.Г., Чалая, С.Н., Литвинов, О.В., Юдович, Л.М., Промоненков, В.К. О реакциях 1,5-дикетонов с галогенами / В.Г.Харченко, С.Н.Чалая, О.В.Литвинов, Л.М.Юдович, В.К.Промоненков // Журн.органич. химии. - 1984. - Т.20, вып.6. - С.1208-1212
6. Mohan, R. B., Reddy, G. T., Reddy. N. C. G. Substrate directed regioselective monobromination of aralkyl ketones using N-Bromosuccinimide catalysed by active aluminium oxide: α -bromination versus ring bromination / R. B. Mohan, G. T. Reddy, N. C. G. Reddy. // ISRN Organic Chemistry. 2014. Vol. 2014. P. 1-11.

2-АМИНО-1,3-ТИАЗОЛ В СИНТЕЗЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ТИАЗОЛОХИНАЗОЛИНОВ, -ПИРИМИДИНОВ

**Васильева Е.С., Дубинина К.А., Василькова Н.О.,
Кривенько А.П.**

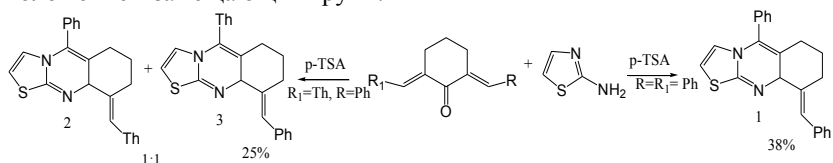
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: vasilkovano@mail.ru

Производные пиримидина находятся в центре внимания исследователей, что определяет, прежде всего, их разнообразной биологической активностью. К таким соединениям относятся производные урацила, тиоурацила и родственнопостроенные конденсированные системы, которые используются в качестве лекарственных препаратов (пеганин, фебрифугин, тиамин, тиабендазол и другие). Среди конденсированных производных пиримидинов особое место занимают тиазолопиримидины, -хиназолины, которые имеют низкую токсичность и проявляют антимикробное, противовоспалительное, обезболивающее действия. Среди них найдены эффективные противоопухолевые, иммуномодулирующие, психотропные средства [1].

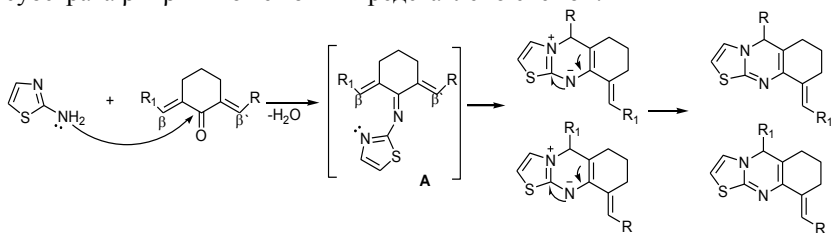
Синтез тиазолопиримидинов (хиназолинов) осуществляют, главным образом, на основе 2-амино-1,3-тиазола и биелектрофильных реагентов (β -дикарбонильные соединения, α,β -непредельные кетоны), используя реакции двух- и трехкомпонентной конденсации. Эти реакции достаточно хорошо изучены с использованием С-аминотетразола и 3-амино-1,2,4-триазола и значительно меньше для 2-амино-1,3-тиазола. В связи с этим синтез на основе доступных исходных веществ и изучение свойств новых представителей ряда тиазолопиримидинов (хиназолинов), в том числе и функциональноразмещенных, является актуальной задачей.

Для построения замещенных тиазолохиназолинов нами использованы кросс-сопряженные диеноновые производные циклогексана симметричного (2,6-добензилиденциклогексанон) и несимметричного (2-тиенилметилен-6-фенилметиленциклогексанон) строения. Реакции осуществлялись при кипячении реагентов в растворе этанола в условиях кислотного катализа (п-толуолсульфокислота). При этом был получен 5-фенил-9-

фенилметилен-6,7,8,9-тетрагидро-9аН-1,3-тиазоло[2,3-б]хиназолин (1) и смесь изомерных тиазологидрохиназолинов 2,3, отличающихся положением замещающих групп.



Образование последних обусловлено возможностью формирования пиримидинового фрагмента с участием двух электрофильных центров субстрата β и β' и может быть представлено схемой:



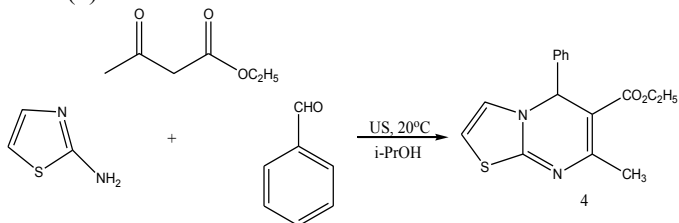
Первоначально происходит атака нуклеофильного реагента по наиболее электроноакцепторному атому углерода карбонильной группы с образованием гидразона А и его дальнейшей внутримолекулярной азациклизацией по двум возможным направлениям (β -, β' - атомы).

В спектре ЯМР ^1H смеси изомеров 2,3 отмечено удвоение сигналов протона Н-9а (с, 2.16, 2.91 м.д.) и присутствие винильных протонов $=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4$ (с, 7.80 м.д.) и $=\text{CH}-\text{Th}$ (с, 8.00 м.д.), наряду с сигналами протонов тиазольного цикла (д, H^2 7.31; д, H^3 7.37 м.д.), алициклических протонов (м, 2.29-1.59 м.д.). По интегральной интенсивности протонов Н-9а установлено соотношение изомеров 2:3=1:1. Полученные данные свидетельствуют о равновероятном направлении азациклизации интермедиата (гидразон А) по β и β' электрофильным центрам из-за близкого по электронодонорным свойствам влияния бензольного и тиафенового циклов.

Тиазолохиназолин 1 содержится в спектре ЯМР ^1H сигналы протона Н-9а (с, 2.17 м.д.) и винильного протона $=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4$ (с, 7.81 м.д.).

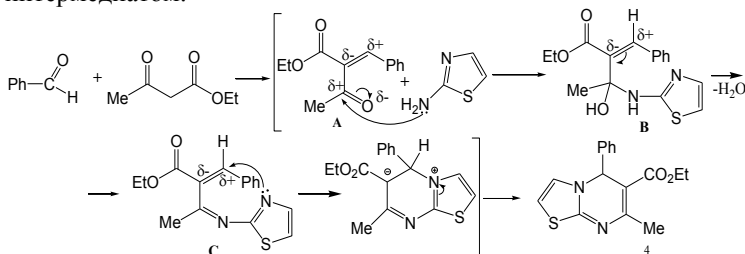
Для синтеза функциональнозамещенных тиазолопиримидинов нами использована трехкомпонентная конденсация 2-амино-1,3-тиазола, бензальдегида и ацетоуксусного эфира. Эта реакция успешно протекает

в мягких условиях (20°C, изопропиловый спирт) при ультразвуковой активации (ультразвуковая ванна УЗВ-2.8, с ультразвуковой мощностью 230 Вт, мощностью нагрева 130 Вт, частотой ультразвукового сигнала 35 кГц (время выдерживания смеси в УЗ ванне 90 минут) с образованием этил 7-метил-5-фенил-5Н-тиазоло[3,2-а]пиримидин-6-карбоксилата (4).



Ключевым сигналом в спектре ЯМР ^1H является сигнал протона Н-5 (с, 6.45 м.д.); присутствуют сигналы протонов Н-2 (д, 7.08 м.д.), Н-3 (д, 7.38 м.д.) тиазольного, бензольного (м, 7.26-7.34 м.д.) циклов, метильной (с, 1.11 м.д.) и этильной (м, 4.07-4.17 м.д.) групп. В спектре ЯМР ^{13}C выделены 4 сигнала sp^3 гибридных атомов углерода метильной, этильной групп, тиазольного фрагмента, атома углерода 64.73 (С-5), а также 11 сигналов sp^2 гибридных атомов углерода (77.32-76.68 м.д.), 118.28 (С-6), 165.00 (С-7).

Образование карбоксилата 4 включает кротоновую конденсацию бензальдегида и ацетоуксусного эфира, катализируемую аминотиазолом. В этой реакции α,β -непредельный кетон является интермедиатом.



Таким образом, 2-аминотиазол использован нами как реагент для построения ранее неизвестных тиазологидрохиназолинов (пиримидинов). Впервые в реакции с участием аминотиазола был использован несимметрично построенный (тиенилметиленденфенилметиленденциклогексанон) и предложены схемы образования продуктов.

Литература

1. S. Grasso, N. Micalea // European Journal of Medical Chemistry. 2000. Vol. 35. P.1115–1116.

СИНТЕЗ И ПУТИ ОБРАЗОВАНИЯ НИТРОФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ ТРИАЗОЛОГИДРОХИНАЗОЛИНОВ

Василькова Н.О., Анненкова Д.М., Кривенько А.П.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: vasilkovano@mail.ru

Внимание исследователей к триазологидрохиназолинам обусловлено их значимостью фундаментального и прикладного характера. Большинство соединений этого типа обладают фармакологической активностью (анальгетической, антимикробной, антиаллергической, противогрибковой, противотуберкулезной, противовирусной, гипогликемической) [1].

Для синтеза триазологексагидрохиназолинов широко используются реакции аминотриазола с α , β -непредельными оксосоединениями вследствие их доступности и высокой реакционной способности [2], а в последние годы получили развитие одностадийные методы синтеза на основе каскадных и мультикомпонентных реакций.

В связи с этим изучается влияние различных реагентов на формирование продуктов, открываются пути к синтезу новых соединений, в том числе обладающих биологической активностью, что определяет актуальность исследований в указанных направлениях.

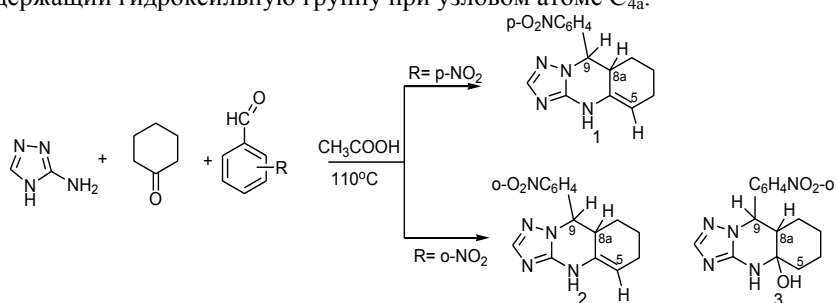
Ранее нами было установлено, что строение альдегидной и аминной (С-аминотетразол, 3-амино-1,2,4-триазол) компоненты, размер циклоалкана определяют строение образующихся азолоцикланоимидинов.

Так, при трехкомпонентной конденсации 3-амино-1,2,4-триазола, циклогексанона и альдегидов (бензальдегид, фурфурол, тиофенкарбальдегид) формируются триазологидрохиназолины линейного строения, изомерные по положению двойной связи [3], а использование С-аминотетразола и введение в бензальдегид орто-заместителей приводит к образованию замещенных тетраологексагидрохиназолинов, изомерных по типу сочленения колец [4].

В аналогичных реакциях с использованием 3-амино-1,2,4-триазола орто-замещенные бензальдегиды не использовались.

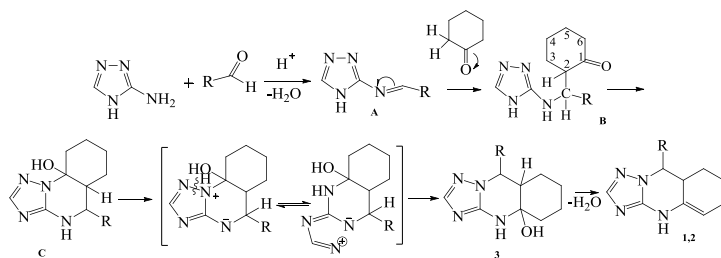
Нами впервые изучено направление трехкомпонентной конденсации изомерных (о-, п-)нитробензальдегидов, циклогексанола и 3-амино-1,2,4-триазола в условиях кислотного катализа (уксусная кислота, 110°C). Установлено, что при использовании п-нитробензальдегида реакция протекает полностью селективно с образованием линейно построенного 9-(4-нитрофенил)[1,2,4]триазоло[5,1-б]циклогекс-4а-ен-4,6,7,8,8а,9-гексагидрохиназолина (1).

При перемещении нитрогруппы в орто-положение бензальдегида из реакционной смеси (перекристаллизация из этанола) спектрально зарегистрирован, наряду с триазологексагидрохиназолином 2, содержащим двойную связь в положении C_{4а}-C₅, его гидроксильрованный предшественник 9-(2-нитрофенил)-4,4а,5,6,7,8,8а,9-октагидро-[1,2,4]триазоло[5,1-б]хиназолин-4а-ол (3), содержащий гидроксильную группу при узловом атоме C_{4а}.



Состав и строение полученных новых веществ установлены данными элементного анализа, ЯМР ¹Н- и ИК-спектров.

Обсуждая полученные данные, с учетом опубликованных нами ранее [5], схему образования полученных соединений можно представить через первоначальное образование азометина А, его взаимодействие с циклогексаноном, гетероциклизацию возникающего аминокетона В, изомеризацию гидроксизамещенного триазологидрохиназолина углового строения С в линейно построенный изомер 3 и его дегидратацию с участием наиболее пространственно открытого атома Н-5.



Таким образом, нами зафиксирован гидрокситриазолооктагидрохиназолин 3 как интермедиат реакции, чему способствует меньшее акцепторное влияние триазольного цикла по сравнению с тетразольным и наличие орто-нитрогруппы в бензальдегиде.

Литература

1. Чебанов В.А., Десенко С.М. // Химия гетероциклических соединений. 2012. С. 607-625.
2. Chebanov V.A., Desenko S.M., Gurley T.W. //Springer Verlag Berlin Heidelberg. 2008. P. 210.
3. Матвеева А.А., Матикенова А.А., Аниськов А.А., Кривенько А.П. // Журнал органической химии. 2015. Т.51. №3. С. 394-396.
4. Василькова Н.О., Кривенько А.П. // Сб. науч.тр. Международное научное издание. SWorld. Одесса. 2015. Т.25. Вып.№1 (38). С. 4-7.
5. Василькова Н.О., Филимонова В.Н., Кривенько А.П. // Журнал органической химии. 2017. Т. 53. №4. С. 630-632.

ПУТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ N-ПИПЕРИДИНОВ

Иванова А.Л., Ибрагимова Д.Р., Федотова О.В.

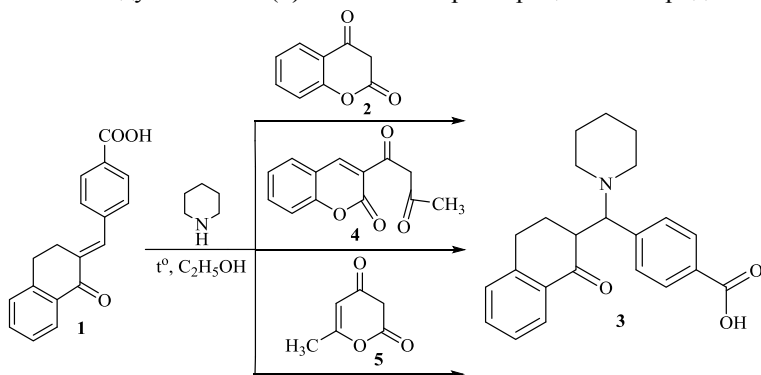
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

E-mail: aleksandrleonodovna@gmail.com

α , β – Непредельные кетоны представляют интерес для проведения исследований как в фундаментальном, так и в прикладном аспекте. Широкий спектр биологической активности природных и синтетических соединений данного типа делает актуальным создание методик, направленных на функционализацию подобных систем с целью получения новых структур с практически значимыми свойствами. Целью данной работы явилось введение 2-(4-карбоксивбензильден)-3,4-дигидронафтален-1(2H)-она в *one-pot* реакцию с 4-гидрокси-2H-хромен-2-он (**2**) и его аналогами при кипячения с использованием пиперидина как катализатора и этанола в качестве реакционной среды.

Оказалось, что в выбранных условиях имеет место конденсация Михаэля между халконом (**1**) и катализатором процесса пиперидином.

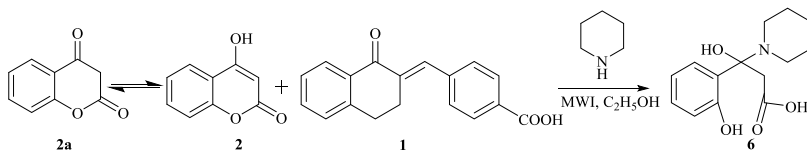


Это обосновано тем, что реакция Михаэля может протекать как нуклеофильное присоединение карбаниона или другого нуклеофильного агента к α , β – ненасыщенному карбонильному соединению. В нашем случае, пиперидин, как более сильный

нуклеофил, конкурирует с 4-гидрокси-2Н-хромен-2-оном (**2**), образуя 4-((1,2,3,4-тетрагидро-1-оксонафтален-2-ил)(пиперидин-1-ил)метил)бензойную кислоту (**3**) с выходом 50 %.

Аналогичная картина образования продукта **3** с выходами 43 и 76% наблюдается и при использовании 3-(1,3-диоксобутан-1-ил)-2Н-хромен-2-она (**4**) и 4-гидрокси-6-метил-2Н-пиран-2-она (**5**).

При микроволновом облучении при использовании тех же реагентов имеет место образование 3-гидрокси-3-(2-гидроксифенил)-3-(пиперидин-1-ил)пропановой кислоты (**6**), как результат раскрытия лактонного кольца 2Н-хромен-2-она и присоединения по оксогруппе пиперидина, как сильного нуклеофила. Основность вторичного циклического амина и микроволновый фактор в сочетании определяют раскрытие гетерокольца.



Халкон (**1**) в выбранных условиях не реагирует.

Таким образом, нами впервые в реакции Михаэля получены продукты присоединения к α , β – непредельному фрагменту изучаемых халконов катализатора превращения - пиперидина как нуклеофильного реагента и показано, что микроволновая активация реакции с участием 4-гидрокси-2Н-хромен-2-она приводит к раскрытию лактонного кольца и образованию неизвестной ранее гидроксифенилпиперидин-1-ил-пропановой кислоты.

*Результаты работы получены при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-00730).*

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИДО[1,2-а]ПИРИМИДИНКАРБОНИТРИЛОВ

Ивонин М.А., Бычок О.Ю., Сафарова Н.В., Сорокин В.В.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: ivonin.m@list.ru

Производные пиридина, представляют интерес как синтоны в органическом синтезе и в качестве потенциальных биоактивных соединений [1-2]. В литературе представлен синтез оксо-, тио- и аминоконденсированных пиридопиримидинов [3-4], однако отсутствуют данные о цианозамещённых аналогах пиридо[1,2-а]пиримидинов.

Нами впервые был осуществлён синтез замещённых пиридо[1,2-а]пиримидинкарбонитрилов путём трёхкомпонентного взаимодействия 2-аминопиридина, динитрила малоновой кислоты и оксосоединений (бензальдегид, салициловый альдегид, циклопентанон). Реакции проводились при эквимольном соотношении реагентов в присутствии каталитических количеств триэтиламина, в качестве активации использовалось микроволновое излучение в течение 4-6 минут. При этом были получены 4-амино-2-Аг-1,8-дигидро-2Н-пиридо[1,2-а]пиримидин-3-карбонитрилы **1-2** и 4'-амино-1',8'-дигидроспиро[циклопента-1,2'-пиридо[1,2-а]пиримидин]-3'-карбонитрил **3** с выходами 35-65% (таблица 1).

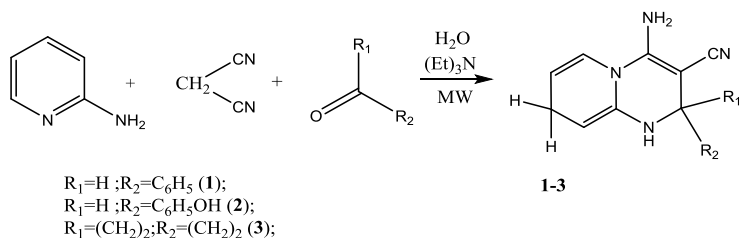
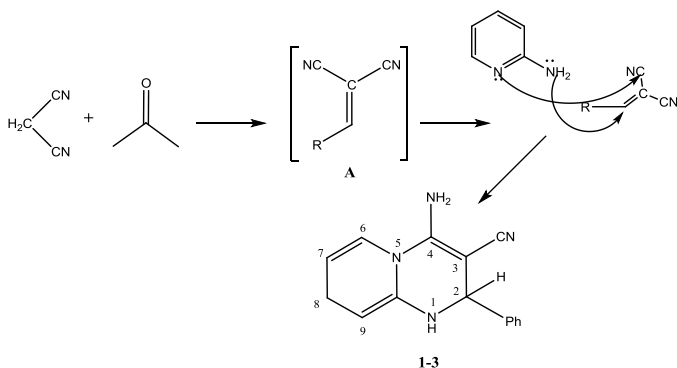


Таблица 1. Характеристики и выходы пиридо[1,2-а]пиримидинкарбонитрилов **1-3**

№	Формула	Время мин	T _{пл} , °C	Выход %	Элементный анализ		ИК ν, см ⁻¹
					теор. %	практ. %	
1		6	138 - 140	35	C=72,52 N=22,58 H=4,84	C=72,16 N=22,46 H=4,47	3415 (NH); 3224, 3032(NH ₂); 2223(CN);1186 (Nтер.)
2		4	152 - 155	55	C=68,96 N=20,57 H=3,36	C=68,42 N=20,42 H=3,12	3401 (NH); 3228, 3086(NH ₂); 2980 (OH); 2223(CN);1181 (Nтер.)
3		4	158 - 160	65	C=69,92 N=23,25 H=6,22	C=70,00 N=23,33 H=6,67	3406 (NH); 3224, 3327(NH ₂); 2953-2920 ((CH ₂) ₄); 2223(CN);1180 (Nтер.)

Состав соединений **1-3** подтверждён данными элементного анализа, предположительное строение ИК спектрами, а для соединения **1** спектром ЯМР ¹H, в котором присутствуют синглет протона NH (10,02 м.д.) и аминогруппы (9,14 м.д.), дублет протона H₆ (6,02-6,04 м.д.) и H₉ (6,49-6,52 м.д.), синглет протона H₂ (4,49 м.д.), мультиплет аллильных протонов H_{8a}-H_{8b} (3,90-3,93 м.д.) и протона H₇ (3,30-3,39 м.д.). В ИК спектрах характерными являются сигналы первичных NH₂ (3327-3032 см⁻¹), вторичных (3415-3401 см⁻¹) и третичных аминов (1186-1181 см⁻¹), а также схожий для всех соединений сигнал нитрильного заместителя (2223 см⁻¹).

Последовательность взаимодействий включает первоначальную конденсацию динитрила малоновой кислоты с карбонильным соединением (интермедиат А), и последующую гетероциклизацию под действием 2-аминопиридина.



Стадийность реакции и регионаправленность взаимодействия интермедиатов принята по аналогии с изученной нами ранее реакцией динитрила малоновой кислоты, циклопентанона и гидразинов [5]. Однако строение продуктов **1-3** требует дополнительного доказательства иными методами.

Наличие во всех полученных ранее неизвестных пиридо[1,2-а]пиримидинкарбонитрилах **1-3** фармакофорных фрагментов, создает перспективу изучения их фармакологической активности.

Литература

1. Smith, D. T., Borgens, R.B. development of novel 4-aminopyridine derivatives as potential treatments for neurological injury and disease european journal of medicinal chemistry. 2005. № 40. p. 908–917.
2. Украинец. И.В., Таран, Е.А., Березнякова, Н.Л. N-фенетил-2-гидрокси-4-оксо-4Н-пиридо[1,2-а] пиримидин-3-карбоксамиды как возможные противовирусные агенты // ЖОФХ. 2014. № 2. С.65–69.
3. Codefroy, M. L., Queguiner, G., Pastour, P. Synthèse des pyrido[2,3-d]el[3,2-d]-s-triazolo[3,4-f] pyrimidines el de (pyrazolyl-1')-4 pyrido[2,3-d]et[3,2-d]pyrimidines // Journal of Heterocyclic Chemistry. 1973. № 10. p. 1077-1078.
4. Hardtmann, G. E., Huegi, B., Koletar, G., Synthesis and antiinflammatory activity of some 1-alkyl-4-phenylpyrido[2,3-d]pyrimidin-2(1H)-ones // J. Med. Chem. 1974. №17. p. 636–639.
5. Ивонин М.А., Бычок О.Ю., Сафарова Н.В., Сорокин В.В Мультикомпонентный синтез спиро- и арил-замещенных пиразолкарбонитрилов // ЗНАНИЕ. 2016. № 11-3. С. 128-130.

НИТРОЗИРОВАНИЕ ДЕКАГИДРОБЕНЗОПИРРОЛОИМИДАЗОЛОНОВ

Кривощёва Е.А.¹, Гринёв В.С.^{1,2}, Линькова Е.И.¹, Егорова А.Ю.¹

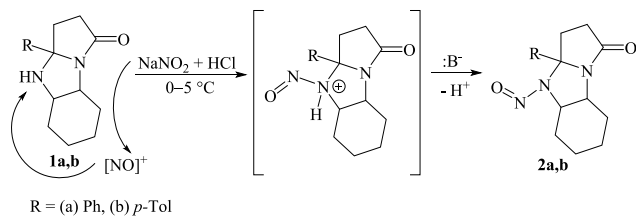
¹ ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

² Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН
410049, Россия, г. Саратов, пр-т Энтузиастов, 13.
E-mail: eliz.kriwosheockowa@yandex.ru

Нитрозирование является одной из самых важных и прочно устоявшихся реакций в органическом синтезе. *N*-нитрозосоединения обладают сильными канцерогенными и мутагенными свойствами [1], являются биологически активными веществами [2]. Нитрозирование вторичных аминов представляет интерес, в основном, из-за возможного формирования нитрозоаминов в естественных условиях из вторичных аминов и источников азотистой кислоты в среде (пищевые продукты, вода, атмосфера и т.д.). Нитрозосоединения используются в качестве пестицидов, смазочных материалов и антиоксидантов [2], а также в медицине [3].

Ранее было показано, что декагидробензопирролоимидазолон в реакциях нитрозирования образуют *S*-нитрозопроизводные [4], и было высказано предположение, что реакция для гетероциклических систем, содержащих как вторичную аминогруппу, так и активированное ароматическое ядро, может проходить первоначально как *N*-нитрозирование, а затем полученное соединение претерпевает перегруппировку Фишера-Хеппа с образованием *S*-нитрозопроизводного.

В молекулах исследуемых соединений **1a,b** вследствие отсутствия активированной ароматической системы можно ожидать, что реакция будет проходить только по типу *N*-нитрозирования (по фрагменту циклической вторичной аминогруппы).



Данные ТСХ и ВЭЖХ с детектированием в УФ и видимой области свидетельствуют об образовании нового продукта и о полном исчезновении из реакционной смеси исходных соединений, что говорит о том, что реакция проходит практически количественно.

Спектроскопия в УФ и видимом диапазоне позволяет констатировать батохромное смещение на ~ 5 нм полосы с максимумом 280 нм (**1a**) и 310 нм (**1b**) по сравнению с аналогичной слабоинтенсивной полосой у соединений **2a,b**, проявляющейся при 285 нм (**2a**) и 315 нм (**2b**). Наблюдается поглощение дополнительной хромофорной группы с максимумом около 309 нм (**2a**) и 335 нм (**2b**), отсутствующее в исходных соединениях **1a,b**, отвечающее $n \rightarrow \pi^*$ переходу фрагмента $>N-N=O$ (Рис. 1).

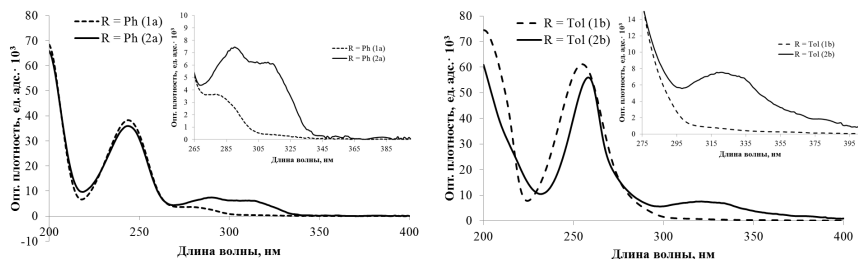


Рис. 1. Спектр поглощения **1a**, **2a** (слева), **1b**, **2b** (справа) в УФ и видимой области. На врезках фрагменты спектров в области наиболее длинноволновых полос.

Изучение реакции нитрозирования декагидробензопирролоимидазолонов показало, что взаимодействие осуществляется по типу *N*-нитрозирования и приводит к препаративному получению нитрозооксидекагидробензопирролоимидазолонов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 15-13-10007.

Литература

- Loeppky, R.N., Michejda, C. *J. American Chemical Society*. **1994**. V. 193. P. 897–899.
- Kostyukovskii Y.L., Melamed D.B. *Russ. Chem. Rev.* **1988**. V. 57. P. 350–352.
- Moncada S., Palmer R.M., Higgs E.A. *Pharmacol. Rev.* **1991**. V. 43. P. 109–110.
- В.С. Гринёв, А.Ю. Егорова. *ХТС*. **2011**. № 4. С. 624–625.

МОДИФИКАЦИЯ 3-АРИЛ-ГИДРАЗОНО-3*H*-ФУРАН-2-ОНОВ В УСЛОВИЯХ КИСЛОТНОГО КАТАЛИЗА

Мохонова И. Д., Железнова М. А., Максимов Е. А., Егорова А. Ю.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: inn9882nni@yandex.ru

Гидразонозамещённые 3*H*-фуран-2-оны представляют интерес в качестве исходных соединений, продукты химических превращений которых проявляют выраженное биологическое действие. В основе синтеза многих известных и широко применяемых лекарственных средств лежит модификация структур, содержащих гидразонный фрагмент, под действием кислотного катализа, в условиях перегруппировки Фишера. Некоторые из них нашли применение в качестве химиотерапевтических препаратов.

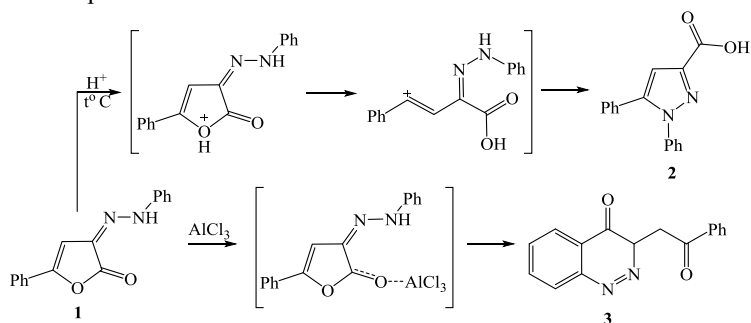
В связи с этим синтез новых 3-арил-(гетарилгидразон)-3*H*-фуран-2-онов, изучение их строения и химических свойств является актуальной задачей.

Ранее нами был синтезирован ряд ароматических гидразонпроизводных 3*H*-фуран-2-онов, структура которых была подробно изучена посредством ИК-, УФ-, ЯМР¹H-спектроскопии, двумерных ¹H ЯМР-спектров, записанных в режиме гетероядерной корреляции, НМРС, НМВС, NOE и данных рентгеноструктурного анализа. Доказано, что полученные структуры существуют исключительно в кето-гидразонной форме, закреплённой в E-конфигурации.

В продолжение исследований реакционной способности 3-гидразонозамещённых 3*H*-фуран-2-онов было изучено поведение последних в различных условиях. Отмечено влияние режима проведения реакции на направление гетероциклизации и характер образующихся продуктов. Реакции проводили в условиях кислотного катализа и под действием хлорида алюминия (кислота Льюиса).

При проведении взаимодействия 5-фенил-3-фенилгидразон-3*H*-фуран-2-она **1** в растворе муравьиной кислоты при нагревании, вероятно, происходит протонирование гидразона по атому кислорода фуранонового цикла с его последующим раскрытием и дальнейшей внутримолекулярной C,N-гетероциклизацией за счет формирования

пиразольного цикла, приводящего к образованию 1-фенил-5-*R*-1*H*-пиразол-карбоновой кислоты **2**.



С целью изменения направления взаимодействия нами были подобраны другие условия модификации исходной структуры. Реакцию проводили в хлороформе в присутствии в качестве катализатора безводного хлорида алюминия, являющегося кислотой Льюиса.

В изучаемых условиях под действием AlCl_3 происходит поляризация $\text{C}=\text{O}$ связи фуранонового цикла с последующим расщеплением гетерокольца и одновременная C,C – циклизация с участием орто-атома углерода арильного заместителя гидразонной функции, приводящая к образованию бициклического продукта – 2-(4-оксоциннолин-3-ил)-1-фенилэтанону **3**.

Доказательство строения полученных соединений было сделано на основании данных ИК- и ЯМР¹H спектроскопии.

Таким образом, использование протонной кислоты способствует осуществлению процесса C,N -гетероциклизации с образованием 1-арил-5-*R*-1*H*-пиразол-карбоновой кислоты **2**, а использование кислоты Льюиса способствует процессу C,C -гетероциклизации с образованием 2-(4-оксоциннолин-3-ил)-1-фенилэтанола **3**.

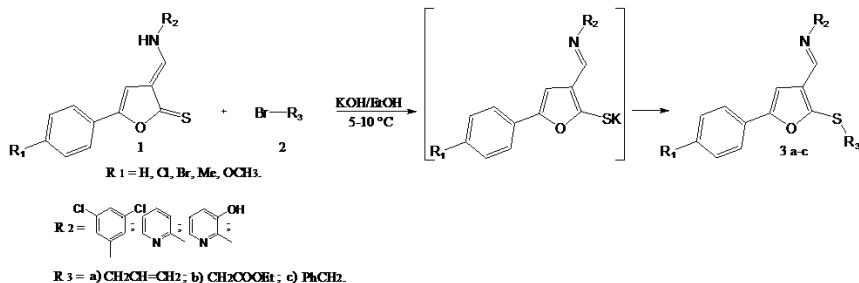
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 15-13-10007).

ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ (ГЕТАРИЛАМИНО)МЕТИЛИДЕН-3Н-ФУРАН-2-АЛКИЛТИОНОВ

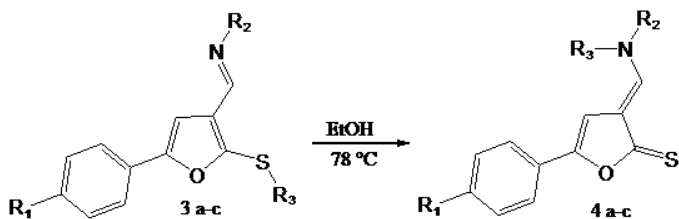
Осипов А.К., Аниськов А.А., Егорова А.Ю.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: osiposania@yandex.ru

Показано, что (гетариламино)метилен-3Н-фуран-2-тионы 1 способны вступать в реакции алкилирования. Изучаемые соединения ранее были получены тионированием реагентом Лавессона их кислородных аналогов [1-2]. Показано, что алкилирование под действием аллил бромида, этилового эфира хлоруксусной кислоты и бензилхлорида в условиях основного катализа приводит к образованию продуктов 3а-с с выходом до 65%. Причем все исследованные реакции проходят при пониженной температуре около 5°C за 10-20 минут. В изученных условиях продукты N-алкилирования не обнаружены.



Впервые для (гетариламино)метилен-3Н-фуран-2-аллилтионов 3а-с обнаружена возможность протекания сигматропной перегруппировки, при кипячении в этаноле в течение 5 часов. В результате выделены продукты N-алкилирования 3-((алкилгетариламино)метилен-3Н-фуран-2-тионы 4а-с. Также обнаружено, что сигматропная перегруппировка идет значительно быстрее в течении 15 минут в реакторе Monowave 50 при нагревании до 200°C и давлении 17 атм.



На основании данных спектральных методов исследования (ИК, ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , экспериментов ^1H ^1H COSY, $^1\text{H}^{13}\text{C}$ HMQC, $^1\text{H}^{13}\text{C}$ HMBC,) установлено строение продуктов алкилирования (гетариламино)метиленден-3Н-фуран-2-аллилтионов 3а-с и продуктов N-алкилирования 3-((алкилгетариламино)метиленден-3Н-фуран-2-тионов 4а-с.

Список литературы

1. Осипов А. К., Аниськов А. А., Егорова А. Ю. Журнал органической химии, 53, 2, С.219-222.
2. Osipov A.K., Anis'kov A.A., Grinev V.S., Yegorova A.Yu. Study of E/Z isomerization of (arylamino) methylidene-furan-2(3H)-ones by ^1H , ^{13}C , ^{15}N spectroscopy and DFT calculations in different solvents. Doi 10.1002/mrc.4583.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 16-03-00530(a)).

АЗАНУКЛЕОФИЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АРИЛМЕТИЛЕНБИС-4-ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛ-2Н-ПИРАН-2- ОНОВ В РЕАКЦИИ С ГИДРОКСИЛАМИНОМ

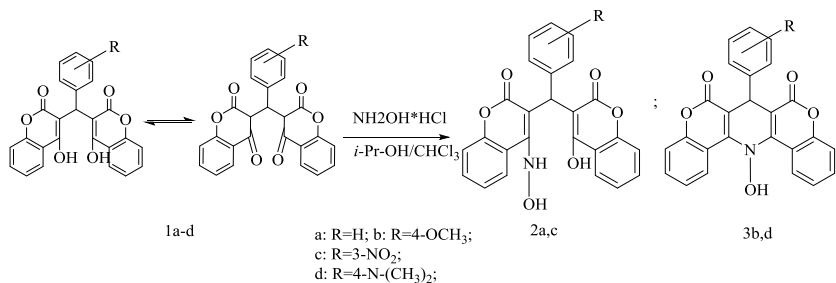
Страшилина И.В., Арязмова Е.М. Федотова О.В.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: irinastrashilina@mail.ru

В последние годы одним из актуальных направлений развития органической химии является синтез и изучение реакционной способности пиран-2-онов и их производных. На основе 2Н-пиран-2-онов получены симметрично построенные метиленбиспиран-2-оны, бензаннелированным аналогом которых является дикумарол, использующийся в качестве антикоагулянтного препарата /1/. Среди них особо выделяются противоопухолевые /2/ и противовирусные, в том числе анти-ВИЧ средства /3/. Но в отличие от метиленбис-2Н-хромен-2-онов биспираноны остаются малоизученными соединениями, свойства которых ограничены лишь исследованием рециклизации в азаетероаналоги /4/ и гетероциклизации с образованием дипиранопирандиононов /5/.

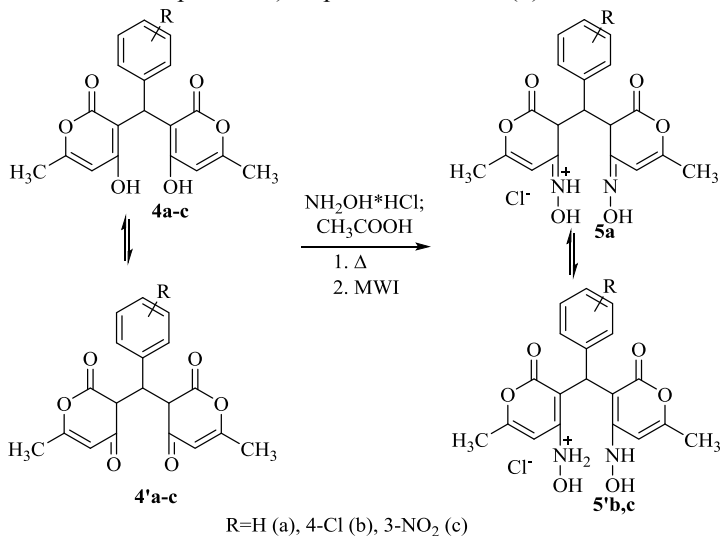
В настоящей работе исследовано взаимодействие симметрично построенных арилметиленбис-4-гидрокси-6-метил-2Н-пиран-2-онов с гидроксилмином.

Ранее на кафедре органической и биоорганической химии СГУ проводились подобные реакции с бензаннелированными аналогами арилметиленбис-4-гидрокси-6-метил-2Н-пиран-2-онов. Так, было установлено, что под действием гидрохлорида гидроксилмина на арилметиленбисхромен-2-оны происходит нуклеофильное замещение по одной из карбонильных групп положения С₄ гетерофрагментов последних с формированием 4-(гидроксилмино)-3-((4-гидрокси-2Н-хромен-2-он-3-ил(арил)метил)-2Н-хромен-2-онов (2), которые можно рассматривать в качестве интермедиатов на пути к продуктам N-гетероциклизации - 14-гидрокси-7-арил-7,14-дигидро-6Н,8Н-дихромено [4,3-b:3',4'-e]пиридин-6,8-дионом (3).



Глубина протекания превращения определялась характером группировки в ароматическом заместителе молекулы полиоксосоединения.

Нами впервые установлено, что при взаимодействии арилметиленис-4-гидрокси-6-метил-Н-пиран-2-онов (**4a-c**) с солянокислым гидроксиламином не происходит образования дигидропиридиндионовых систем вне зависимости от электронных свойств заместителя R и термического или микроволнового вариантов активации. При этом реакция сопровождается нуклеофильной атакой гидроксиламином активных оксоцентров обоих пиран-2-оновых фрагментов с образованием дизамещенных продуктов - хлоридов N-(3-((4-(гидроксиламино)-6-метил-2-оксо-2Н-пиран-3-ил)(арил)метил)-6-метил-2-оксо-2Н-пиран-4-ил)гидроксиламмония (**5**).



Оксимы (**5**) выделены нами в виде моногидрохлоридов, о чем свидетельствуют данные элементного анализа и ЯМР ^1H спектроскопии. Так, в ЯМР ^1H спектрах соединений **5b,c** присутствуют два сигнала, отвечающие протонам гидроксиаминогрупп, при 11.3 и 11.6 м.д., причем более сильнополюный сигнал уширен, что свидетельствует о большей подвижности аммонийного протона и его сольватированности за счет солеобразования.

Также отмечено, что оксимы **5b,c** в растворе ДМСО- d_6 находятся в енаминной таутомерной форме, о чем позволяет судить присутствие в ЯМР ^1H спектре сигнала одного метинового протона в виде синглета при 6.19 м.д., в то время, как для фенилзамещенного продукта **5a** в данных условиях оказывается более стабильной иминная форма. Это подтверждается наличием в ЯМР ^1H спектре триплета третичного протона при 6.21 м.д. и неразрешенного мультиплета двух протонов в области 6.03-6.14 м.д., отвечающих сигналам метиновых протонов в положениях 3 и 3' спиновой системы $\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}$.

Результаты работы получены в рамках выполнения гос. задания Минобрнауки России №4.9612.2017/ИТР.

Литература

1. Коптелова, М.А. Антикоагулянты / М.А. Коптелова, В.Н. Зелмене. - Рига: Зинатне, 1965. - 72 с.
2. Habib, A. M., Ho, D. K., Masuda, S., McCloud, T., Reddy, K. S., Aboushoer, M., ... & Cassady, J. M. Structure and stereochemistry of psorospermin and related cytotoxic dihydrofuranoxanthenes from *Psorospermum febrifugum* //The Journal of Organic Chemistry. - 1987. - Т. 52. - №. 3. - С. 412-418.
3. Zhao, H., Neamati, N., Hong, H., Mazumder, A., Wang, S., Sunder, S., Burke, T. R. Coumarin-Based Inhibitors of HIV Integrase 1 //Journal of medicinal chemistry. - 1997. - Т. 40. - №. 2. - С. 242-249.
4. Cervera M., Moreno-mañas M., Pleixats R. 4-Amino-6-methyl-2H-pyran-2-one. Preparation and reactions with aromatic aldehydes //Tetrahedron. - 1990. - Т. 46. - №. 23. - С. 7885-7892.
5. Zhang X. Ionic liquid promoted and mediated green preparation of arylbispyranylmethane and pyran derivatives and their hybrid with a pyrimidine nucleoside / X. Zhang, [at al.] // J. of Chem. Research. - 2009. - Vol. 8. - P. 473-477.

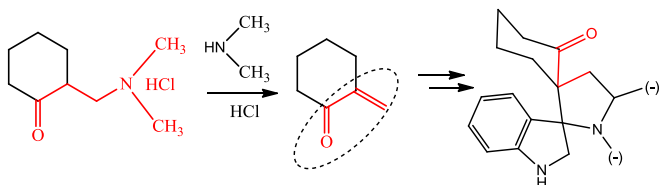
РЕАКЦИИ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ В РЯДУ β -АМИНОКЕТОНОВ

Тумский Р. С., Аниськов А.А., Аверкиев Р.О., Клочкова И.Н.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: aniskovalvis@gmail.com

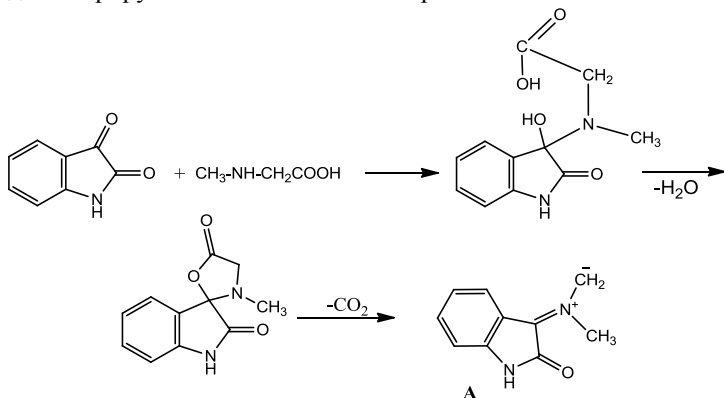
В последнее время в литературе большое внимание уделяется реакциям 1,3-диполярного циклоприсоединения, активированных электроноакцепторными заместителями, алкенов к азометин-илидам, которые легко получают из аминокислот, бензиламина и изатина или нигидрина. Это связано, как и с доступностью исходных реагентов, так и с высокой стереоселективностью взаимодействия если учитывать большое число стереоцентров образующихся в ходе реакции. Все это в совокупности делает рассматриваемые реакции удобным инструментом в построении сложных гетероциклических ансамблей, структурных аналогов природных алкалоидов, содержащих один или более спироузлов.

До настоящего времени накоплено большое количество данных по регио- и стереохимии для различных по природе диполярофилов: акрилатов, халконов и нитростиролов. Так известно, что илиды генерированные из саркозина реагируют региоселективно, по наиболее электрофильному центру диполярофила [1-3]. В случае с диполями генерированными на основе бензиламина и изатина результат циклоприсоединения предсказать довольно сложно, а состав продуктов будет зависеть от множества факторов. Все эти данные касаются непосредственно активированных алкенов, однако, данных относительно использования реакционноспособных диполярофилов, которые генерируются в ходе реакций в литературе мало. К подобным субстратам относятся кетоны Манниха, способные в ходе термически контролируемой деструкции образовывать α,β -ненасыщенные кетоны, с незамещенным илиденовым фрагментом:

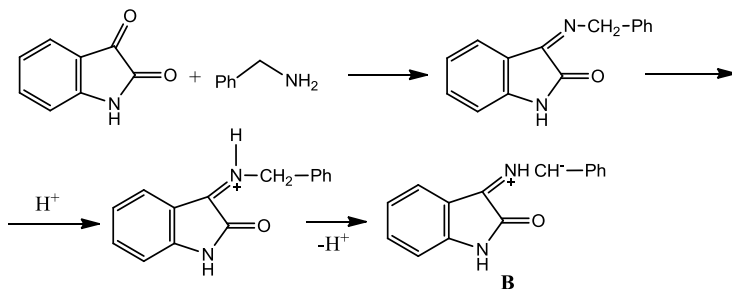


Использование данных субстратов, потенциально, позволит синтезировать, по реакции с саркозиновыми или бензиламиновымиидами, спиропирролидиновые производные незамещенные по положению 4 и вариабельные по положениям 5 и 1-N.

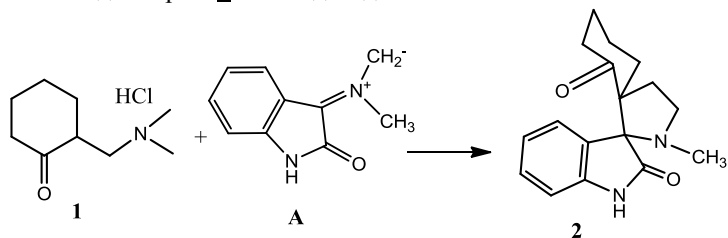
Поэтому целью работы стало изучение поведения оснований Манниха в условиях реакции циклоприсоединения. Изначально в качестве простейшего диполярфила мы использовали гидрохлорид 2-((диметиламино)метил)циклогексанона 1, синтезированного по известной методике. В качестве диполей мы использовали азотинилды генерируемые *insitu* на основе саркозина:



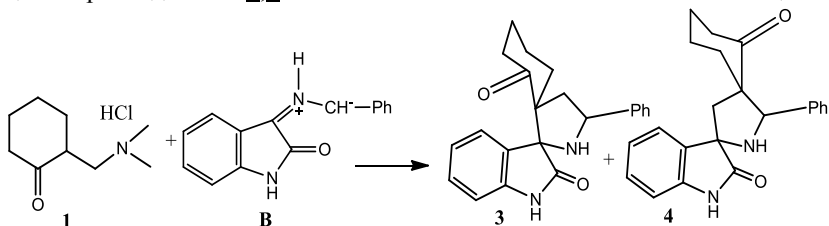
бензиламина:



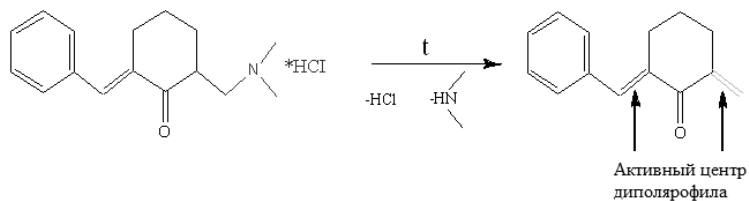
В плане поиска оптимальных условий проведения реакции мы варьировали температурный режим и растворитель. Установлено, что оптимальным растворителем явился абсолютизированный изопропанол. При простом кипячении компонентов, образуется большое количество смолянистых веществ, поэтому значение температуры смеси поддерживалась около 60°C, а сам раствор непрерывно перемешивался. Таким образом в данных условиях гидрохлорид 2-((диметиламино)метил)циклогексанона **1** гладко реагирует с саркозиновымазометин-илидом, генерируемым *in-situ*по реакции, с образованием диспирана **2** с выходом до 28%.



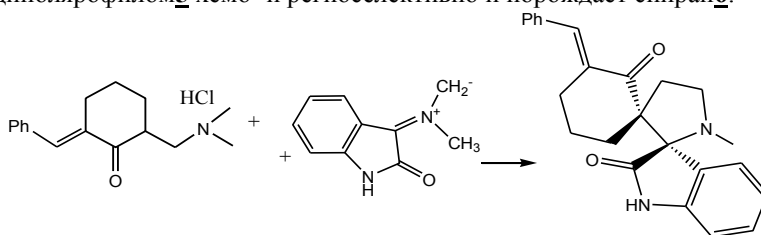
Реакция с бензиламиновымазометин-илидом **B** протекает менее гладко и сопровождается образованием двух продуктов циклоприсоединения **3,4** изначительного количества смолянистых веществ



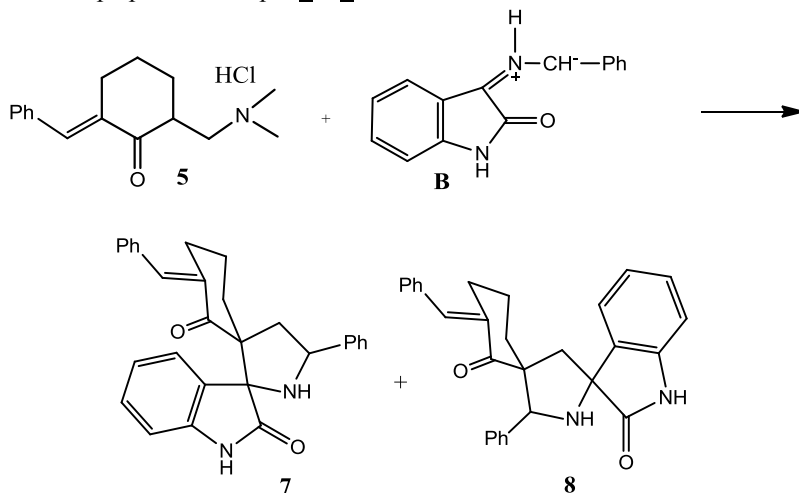
В продолжение исследований мы усложнили исходный диполярнофил введением нового конкурентного реакционного центра: фенолметилиденового фрагмента. Это ставит вопрос о хемоселективности реакции: преимущественном вовлечении в реакцию генерированного, по средством дезаминирования, или существовавшего реакционных центров. Изучение состава и строения продуктов реакции, позволит сделать выводы относительно влияния стерических и электронных факторов на направление реакции.



Так установлено, что саркозиновыйлид реагирует с диполярофилом **5** хемо- и региоселективно и порождает спирам **6**:



Циклоприсоединение бензиламинового азометин-ида **B** к диполярофилу **5** также протекает хемоселективно с участием незамещенного илденевого фрагмента. Однако продуктами реакции является пара региоизомеров **7** и **8**:



Полученные данные указывает на то, что хемоселективность определяется совокупностью стерических (отсутствие значительных по стерическому объему заместителей у генерированного центра),

электронных факторов: очевидная большая электрофильность генерированного центра, относительно ариметилиденового фрагмента.

Различная региоселективность для реакций с саркозиновым и бензиламиновыми илидами заслуживает отдельного внимания. Так очевидно доминирующем влиянием электронных факторов на региоселективность циклоприсоединения для саркозинового илида, учитывая нуклеофильный характер реагирующей частицы. В случае бензиламинового илида, по мимо электронного, существенным фактором, определяющим региоселективность будет стерическая доступность электрофильных центров диполярфила. Что хорошо согласуется с полученными данными.

Литература

1. Klochkova I. N.; Shchekina M. P.; Anis'kov A. A. Chem. Heterocycl. Compd, 2014, 50, 479. [Химия гетероцикл. соединений 2014, 527].
2. Anis'kov, A. A.; Kamneva, I. Ye.; Zheleznova, M. A.; Yegorova A. Yu. Chem. Heterocycl. Compd. 2015, 51, 709. [Химия гетероцикл. соединений 2015, 51, 709].
3. Klochkova I. N., Aniskov A. A., and Schekina M. P. Chem Heterocycl Comp 2011, 47, 1176 [Химия гетероцикл. соединений 2011, 49, 1425].

РЕАКЦИЯ N,N'-ДИМЕТОКСИКАРБОНИЛ-1,2-БЕНЗОХИНОНДИИМИНА С ЗАМЕЩЕННЫМИ АЦЕТИЛЕНА

Шустова Е.А., Великородов А.В., Старикова А.А., Ковалев В.Б.

ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет»
414000, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1.
E-mail: morfei@mail.ru

Хиноксалин и его производные обладают широким спектром биологической активности. Среди них найдены вещества с противомаларийным [1], противотуберкулезным [2], антиканцерогенным [3] и антиоксидантным [4] действием.

Хорошо известно, что *ortho*-бензохинондиимиды могут реагировать в качестве C=C-диенофилов, гомо- и гетеродиенов[5]. Большой интерес в синтезе азаетероциклических соединений представляет способность 1,4-диазабутадиен-1,3-ового фрагмента в этих соединениях выступать в роли 4 π -электронной компоненты в реакциях [4+2]-, [4+6]-циклоприсоединения. Так, N,N'-диароил- и N,N'-диарилсульфонилпроизводные *o*-бензохинондиимина реагируют с нормальными, напряженными и электроноизбыточными соединениями с получением гетеродиеновых аддуктов[6]. Химия N,N'-диалкоксикарбонил-1,2-бензохинондииминов в этом отношении практически не исследована.

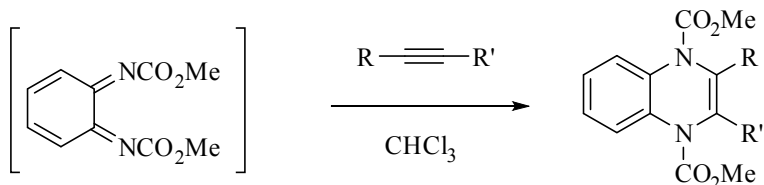
Ранее было установлено, что N,N'-диметоксикарбонил-1,2-бензохинондиимин реагирует в хлороформе *insituc* циклопентадиеном-1,3, циклогексеном и стиролом при 20°C с образованием соответствующих тетрагидроксилиновых производных [7]. В этой связи представлялось интересным выяснить возможность протекания реакции с замещенными ацетиленами.

Нами изучено взаимодействие N,N'-диметоксикарбонил-1,2-бензохинондиимина в хлороформе *insituc* фенилацетиленом, деметилацетилендикарбоксилатом и метилпропиолатом при 20°C в течение 24 ч.

На основании данных ИК и ЯМР ¹H спектров продуктов реакции установлено, что взаимодействие протекает как реакция Дильса-Альдера с обращенными электронными требованиями и приводит к получению соответствующих производных хиноксалина (**1a-c**).

В ИК спектрах соединений **1a-c** отсутствуют полосы поглощения при 1640 см⁻¹, обусловленные валентными колебаниями групп N=C, но

имеются полосы поглощения при 1610, 1580, 1575 cm^{-1} , обусловленные колебаниями С=C связей бензольного кольца.



1a-c

R=R'=CO₂Me (a); R=Ph, R'=H (b); R=CO₂Me, R'=H (c).

В спектрах ЯМР ¹Hхиноксалинов **1b,c** помимо сигналов протонов бензольного кольца и метоксикарбонильных групп присутствуют сигналы олефиновых протонов в области 5.78 – 5.98 м.д.

Таким образом, N,N'-диметоксикарбонил-1,2-бензохинондиимин в этих превращениях ведет себя как азиdien в отличие от его реакции с циклопентадиеном-1,3, где он выступает в качестве диенофила [8].

Согласно прогнозу спектра биологической активности [9] полученные соединения являются потенциальными агонистами интерлейкина 8, ингибиторами гликозилфосфатидилинозитолфосфолипазы, ингибитором убихинол-цитохром-с редуктазы и др.

1. Gil A., Pabón A., Galiano S., Burguete A., Pérez-Silanes S., Deharo E., Monge A., Aldana I. *Molecules*. 2014. – Vol. 19. – P. 2166-2180.
2. Vicente E., Pérez-Silanes S., Lima L.M., Ancizu S., Burguete A., Solano B., Villar R., Aldana I., Monge A. *Bioorg. Med. Chem.* 2009. – Vol. 17. – P. 385–389.
3. Solano B., Junnotula V., Marín A., Villar R., Burguete A., Vicente E., Pérez-Silanes S., Aldana I., Monge A., Dutta S. *J. Med.Chem.* 2007. – Vol. 50. – P. 5485–5492.
4. Burguete A., Pontiki E., Hadjipavlou-Litina D., Ancizu, S., Villar R., Solano B., Moreno E., Torres E., Pérez S., Aldana I., *Chem. Biol. Drug Des.* 2011. – Vol. 77. – P. 255–267.
5. Friedrichsen W., Böttcher A. *Heterocycles*. 1981. – Vol. 16. – No. 6. – P. 1009-1034.
6. Великородов А.В., Сармин И.А., Семенова Е.Б. *Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология*. 1999. – Т. 42. – Вып. 2. – С. 13-19.
7. Великородов А.В., Бабайцев Д.Д., Мочалин В.Б. *ЖОрХ*. 2003. – Т.39. – Вып. 8. С. 1271-1272.
8. Великородов А.В., Максимова Т.Н., Тырков А.Г., Мочалин В.Б. *Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технол.* 1991. – Т.34. – Вып. 11. – С. 53-56.
9. <http://www.pharmaexpert.ru/PASSOnline/index.php>.

Секция
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И
ХИМИЧЕСКАЯ ЭКОЛОГИЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ С α -ФУРИЛДИОКСИМОМ В ВОДНО-МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ПАВ

Асауляк А.В., Еремина Л.С., Русанова Т.Ю.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: asaulyak96@bk.ru

Введение

Немаловажную роль в загрязнении окружающей среды играют тяжелые металлы. Одним из таких металлов является никель. Для контроля содержания ионов никеля в водах удобно использовать спектрофотометрию как достаточно простой и доступный в лабораториях метод. Одним из наиболее чувствительных и распространенных фотометрических реагентов для обнаружения и определения никеля является α -фурилдиоксим. Однако взаимодействие никеля с этим реагентом зачастую сопровождается образованием осадков, что приводит к отклонениям от закона Бугера-Ламберта-Бера при спектрофотометрическом определении. Для предотвращения образования осадков можно использовать мицеллярные растворы ПАВ, которые способны солюбилизировать образующийся комплекс. Поэтому целью данной работы явилось оценка возможности определения никеля(II) с α -фурилдиоксимом в растворах ПАВ. Использовали различные типы ПАВ: анионное (додецилсульфат натрия, ДДС), катионное (цетилпиридиния хлорид, ЦПХ) и неионное (Бридж-35).

Экспериментальная часть

Исходный 0,01М раствор α -фурилдиоксима (рис. 1) готовили растворением точной навески в смеси вода-этанол (3:2).

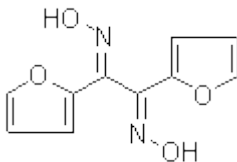


Рис. 1. Графическая формула α -фурилдиоксима

Исходный 0,001М раствор соли никеля готовили растворением точной навески $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде. Концентрация ПАВ в системе создавалась в 2-3 раза выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

pH растворов поддерживали $9,8 \pm 0,2$ согласно литературным данным [1]. Величину pH создавали ацетатно-аммиачным буфером. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu в кювете на 1 см.

Результаты и обсуждение

Предварительно получена серия водных растворов с различной концентрацией никеля (0; 0,00002; 0,00004; 0,00006; 0,00008; 0,0001М), α -фурилдиоксима (0,01М) при pH 10 и зарегистрированы спектры поглощения. Наблюдали красное окрашивание растворов, которое объясняется образованием комплекса никеля с α -фурилдиоксимом. В спектрах поглощения наблюдалась полоса с $\lambda_{\text{max}}=485$ нм (рис. 2, спектр 1). При этом с увеличением концентрации никеля наблюдали усиление окраски – гиперхромный сдвиг полосы поглощения комплекса. Однако во времени наблюдали постепенное выпадение осадка, которое может приводить к искажению результатов измерения оптической плотности.

Поэтому далее в систему вводили ПАВ различных типов, и для каждого типа ПАВ готовили серию растворов никеля различной концентрации (0; 0,00002; 0,00004; 0,00006; 0,00008; 0,0001М), регистрировали спектры поглощения и строили градуировочную зависимость оптической плотности в максимуме поглощения от концентрации никеля. Примеры спектров поглощения комплекса в мицеллярных растворах и градуировочной зависимости оптической плотности от концентрации ионов никеля в мицеллярном растворе Бридж-35 представлены на рис. 1 и 2 соответственно. Как видно из рисунка, введение ПАВ позволило увеличить аналитический сигнал, а также избежать осадкообразования.

Данные по влиянию различных типов ПАВ суммированы в таблице 1, в которой представлены длина волны максимума поглощения комплекса λ_{max} , уравнение градуировочной зависимости и квадрат коэффициента аппроксимации для нее, а также молярный коэффициент поглощения света образующегося комплекса.

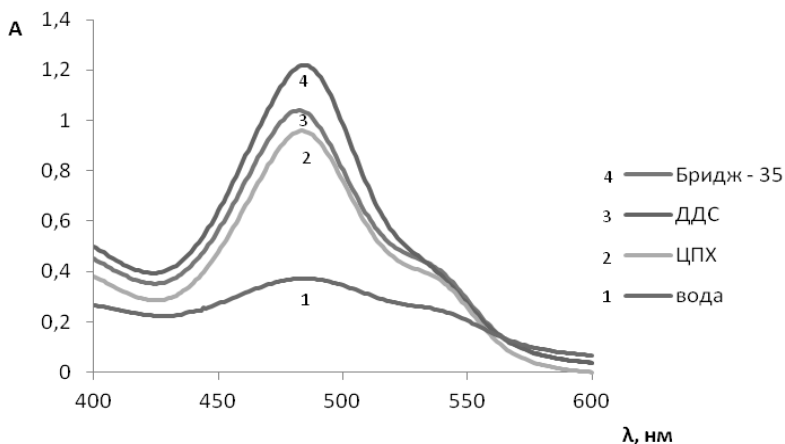


Рис. 2. Спектры поглощения комплекса никеля с α -фурилдиоксимом в воде и водно-мицеллярных средах; $C_{\text{реагента}} = 0,01$ моль/л; $C_{\text{Ni(II)}} = 0,001$ моль/л; $\text{pH} = 10$.

Таблица 1. Некоторые аналитические характеристики систем α -фурилдиоксим - никель(II) - ПАВ.

Среда	λ_{max}	Уравнение градуировочной зависимости	R^2	ϵ , л/моль·см
Вода	488	$y = 213x + 0,340$	0,9942	3710
Бридж - 35	483	$y = 1056x - 0,016$	0,9999	10400
ДДС	485	$y = 1216x - 0,004$	0,9987	12200
ЦПХ	484	$y = 1007x - 0,040$	0,9991	9600

Как видно из данных таблицы, наибольшая чувствительность определения ионов никеля (II) наблюдается с использованием водно-мицеллярных растворов Бридж-35.

Список литературы

1. Пешкова В.М., Савостина В.М. Аналитическая химия никеля. - Москва: Наука, 1956. - 205 с.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Бакал А. А., Кокорина А. А., Петрова П. С., Карпенко А. В.,
Цыбульская А. С., Ткаченко А. И., Николаева А. Н.,
Шпунтова Д.В., Вавилина С.И., Мордовина Е.А.,
Вострикова А. М., Горячева И. Ю.**

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: artembakal95@gmail.com

Для создания современных многофункциональных люминесцентных меток необходимо создавать и исследовать новые нано - и микроразмерные структуры, обладающие заданными свойствами. Материалы на основе углерода, который имеет большое число аллотропных модификаций, такие как фуллерены, графен, нанотрубки и наноалмазы, вызывают повышенный интерес исследователей [1-3]. В настоящее время интерес вызывает новая форма углеродных объектов в виде частиц нано и микрометрового размера. Существует предположение о неоднозначности общей структуры углеродных наночастиц (УНЧ), которая представляет собой совокупность атомов углерода в sp^2 и sp^3 гибридизации, содержащую так же другие атомы и группы атомов. Такое строение приводит к большому количеству дефектов и неоднородностей, влияющих на свойства УНЧ. К особенностям можно отнести: растворимость в воде, биосовместимость и низкую цитотоксичность [4].

За последние годы был предложен ряд различных методов синтеза и вариантов источников углерода для получения однокомпонентных или многокомпонентных УНЧ [5]. В результате получают УНЧ с размерами от нанометров до микрометров, и разнообразной морфологией. Природа используемых для синтеза УНЧ исходных реагентов влияет на размер и, следовательно, на ФЛ свойства. В нашей работе приводили сравнение УНЧ полученных из различных углеродсодержащих соединений: декстран сульфат натрия, фолиевую кислоту и смесь лимонной кислоты и диэтиламина, структурные формулы которых представлены на рисунке 1.

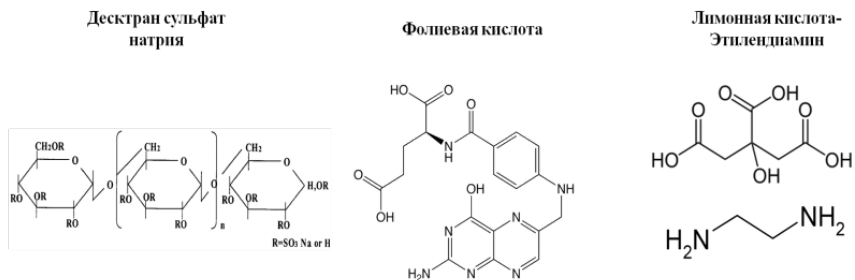


Рис.1 Структурные формулы исходных веществ.

Синтез проводили в одну стадию на основе технологии «снизу-вверх». Данный синтез является гидротермальным, т.к. проходит в герметичном автоклаве при высокой температуре. Процесс состоит из четырех этапов: обезвоживание, конденсация, полимеризация и карбонизация (ароматизация). Данная методика имеет ряд преимуществ, таких, как простота и легкость проведения синтеза УНЧ, доступность и получение частиц без какой-либо поверхностной пассивации. В дальнейшем можно контролировать размер, форму и физические свойства УНЧ.

Размер полученных УНЧ составил 3-5 нм. Спектры флуоресценции полученных образцов приведены на рис. 2. Изучено влияние длины волны возбуждения, pH и концентрации исходных реагентов на характеристики флуоресценции.

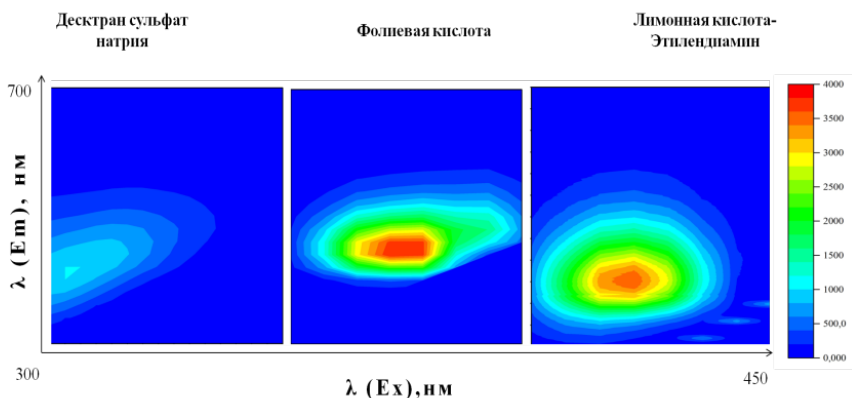


Рис.2 Диаграмма ФЛ свойств УНЧ.

В дальнейшем данный тип УНЧ возможно использовать в следующих сферах:

1. в качестве эффективной фотолюминесцентной платформы для определения различных веществ,
2. как донор электронов и акцептор с хорошей проводимостью и распределением,
3. в биохимической диагностике для визуального распределения лекарственных средств и мониторинга.
4. оптонике, включая фотовольтаическое преобразование, фотохимическое превращение и сохранение заряда, для оптических свойств.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-10195.

Список литературы

1. Jia G., Wang H., Yan L., Wang X., Pei R., Yan T., Zhao Y., Guo X.. Cytotoxicity of carbon nanomaterials: single-wall nanotube, multi-wall nanotube, and fullerene // *Environ. Sci. Technol.*, 2005. V. 39. P. 1378.
2. S. J. Yu, M. W. Kang, H. C. Chang, K. M. Chen and Y. C. Yu Bright fluorescent nanodiamonds: no photobleaching and low cytotoxicity // *J. Am. Chem. Soc.*, , 2005. V.27. P. 17604.
3. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F. Bright fluorescent nanodiamonds: no photobleaching and low cytotoxicity // Smalley R. E. *Nature*. 1985. V. 318(6042). P. 162–163.
4. Yang S. T., Wang X., Wang H., Lu F., Luo P. G., Cao L., Meziani M. J., Liu J. H., Liu Y., Chen M., Huang Y., Sun Y. P., Carbon Dots as Nontoxic and High-Performance Fluorescence Imaging Agents // *J. Phys. Chem. C*, 2009. V. 113. P. 18110.
5. Reckmeier C. J., Schneider J., Susha A. S., Rogach A. L. Luminescent colloidal carbon dots: optical properties and effects of doping // *Nanomaterials*. 2016. V. 24 (2). P.29.

НЕТКАНЫЙ МАТЕРИАЛ – КАК ТВЕРДОФАЗНЫЙ СОРБЕНТ НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛОВ

Банна Д. (Иордания), Махова Т.М., Доронин С.Ю.

ФГБОУ ВО "Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского"
410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская 83.
E-mail:tatianaahrimova@mail.ru

Загрязнение объектов окружающей среды (ООС) фенолами остается одной из актуальных экологических проблем. Причиной этого является увеличение темпов развития нефтехимической и фармацевтической промышленности; производства красителей, пестицидов, кожи и др. Фенольные соединения обладают канцерогенными и биоаккумулятивными свойствами, придают неприятный вкус и запах питьевой воде даже при очень низких концентрациях [1]. Нитрофенолы (НФ) являются одними из приоритетных загрязнителей ООС среди фенольных соединений (ПДК: 0,06 мг/л (*o*-НФ), 0,02 мг/л (*n*-НФ) [СанПиН 2.1.4.1074-01]). В связи с содержанием нитрофенолов в водных средах на уровне долей ПДК, предварительное сорбционное концентрирование является необходимой стадией для их определения. Для этих целей применяют различные виды сорбентов: глинистые минералы (бентонит, монтмориллонит), углеродные сорбенты, полимерные материалы и др.

Одним из современных и перспективных типов сорбентов являются нетканые материалы (НМ), полученные методом электроформования благодаря: высокой удельной поверхности; способности варьировать диаметр волокна и межволоконные расстояния; улучшенным механическим свойствам; возможности ковалентного импрегнирования функциональных групп. Вышесказанное делает НМ перспективными для сорбционного концентрирования различных органических соединений, в том числе *o*- и *n*-нитрофенолов.

Нами получен нетканый материал на основе полиамида-6 (ПА-6) методом бескапиллярного электроформования на установке Nanospider LAB 200S в следующих оптимальных условиях электроформования: напряжение – 70 кВ, расстояние между электродами – 16 см, скорость вращения формовочного электрода – 4,5 оборотов в минуту. Температура и влажность составили 25°C и 14% соответственно.

С помощью сканирующей электронной микроскопии показано, что средний диаметр волокон НМ на основе ПА-6 составил (80 ± 20) нм,

структура поверхности волокон однородна и не содержит дефектов (рисунок 1).

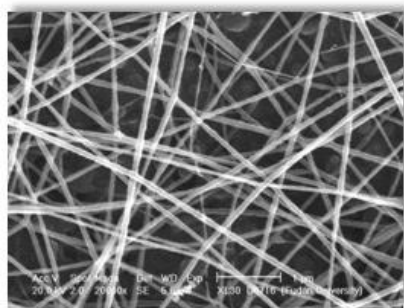


Рисунок 1. Электронная микрофотография НМ ПА-6, полученного методом электроформования.

На примере *o*- и *n*-НФ исследованы сорбционные свойства НМ на основе ПА-6 и параметры, влияющие на их эффективность (рН, время сорбции). Контроль содержания сорбатов осуществляли спектрофотометрически на Shimadzu UV-1800.

Изучение влияния рН на процессы сорбции для *o*- и *n*-НФ нетканым материалом ПА-6 проводили в статических условиях. На основе полученных данных построена зависимость сорбции образцов НМ в отношении *o*- и *n*-НФ от рН исходных растворов (рисунок 2).

Как следует из рисунка 2, сорбционная емкость образцов НМ ПА-6 уменьшается с повышением рН. При низких значениях рН функциональные группы на поверхности сорбента находятся в протонированной форме - это означает, что они положительно заряжены. При высоких значениях рН, заряд поверхности мембраны отрицательный, и, таким образом, происходит электростатическое отталкивание анионных форм фенолов с одноименно заряженной поверхностью сорбента, что ведёт к уменьшению сорбции.

На основе полученных данных построены кинетические кривые сорбции *o*- и *n*-НФ на нетканом материале ПА-6, представленные на рисунке 3. Кривые сорбции (рисунок 3) показали, что в статических условиях процесс сорбции кинетически затруднен, при этом равновесное значение сорбции достигается для *o*- и *n*-НФ в течение 8 часов.

Получены изотермы сорбции нетканого материала на основе ПА-6 *o*-НФ в диапазоне концентраций 5 - 50 мг/л (время сорбции 8 ч). Из рисунка 4 видно, что зависимость имеет вид второй области изотермы

Ленгмюра. При этом сорбционная емкость НМ на основе ПА-6 для *o*-НФ составила $(8,9 \pm 0,2)$ мг/г, что согласуется с [2].

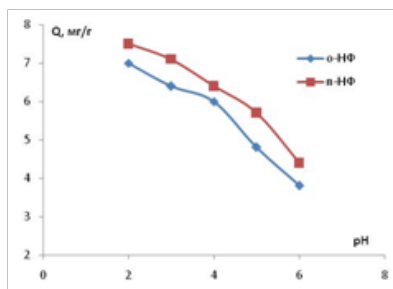


Рисунок 2. Зависимость сорбции *o*- и *n*-НФ (мг/г) от pH.

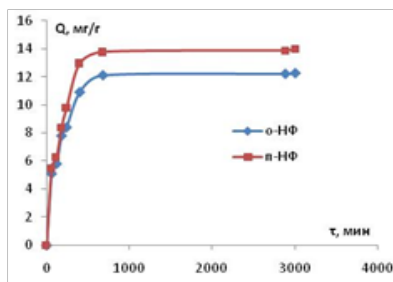


Рисунок 3. Кинетические кривые сорбции *o*-НФ и *n*-НФ (10 мг/л).

Таблица 1. Параметры сорбции НМ ПА-6 в отношении *o*-НФ.

№	C _{исх} (<i>o</i> -НФ), мг/л	Q, мг/г	R, %
1	5	2,8	45,2
2	10	3,4	32,1
3	20	5,9	22,4
4	30	6,1	21,9
5	40	7,4	20,3
6	50	8,7	20,1

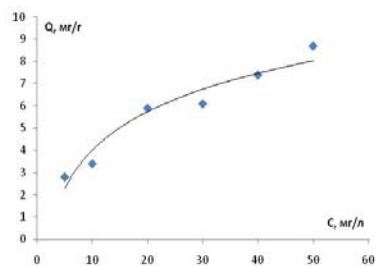


Рисунок 4. Зависимость сорбционной емкости НМ ПА-6 от концентрации *o*-НФ.

Таким образом, показана возможность применения НМ на основе ПА-6 в качестве твердофазного сорбента для извлечения полярных органических токсикантов, на примере *o*- и *n*-НФ, с последующей разработкой методик их определения на уровне долей ПДК.

Список литературы

1. Y. Park, G.A. Ayoko, R. Kurdi. Adsorption of phenolic compounds by organoclays: implications for the removal of organic pollutants from aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science* – 2013. Vol.406. P.196-208.
2. Shenghong Li, Dapeng Wu, Xiaohui Yan, Yafeng Guan. Acetone-activated polyimide electrospun nanofiber membrane for thin-film microextraction and thermal desorption-gas chromatography-massspectrometric analysis of phenols in environmental water. *Journal of Chromatography A*. 2015. Vol.1411. P.1-8.

ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ВОЛНОВОДЫ С ПОЛОЙ СЕРДЦЕВИНОЙ КАК СЕНСОРНЫЙ ЭЛЕМЕНТ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

**Бондаренко С.Д., Мартынов Д.В., Жаркова И.С.,
Жангазиева Г.Г., Бурмистрова Н.А.**

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: bondsd90@gmail.com

Фотонно-кристаллические волокна с поллой сердцевинной (ФКВ ПС) являются перспективной основой для оптических сенсорных систем. Использование ФКВ ПС при конструировании сенсоров приводит к значительному улучшению устройств с точки зрения чувствительности, селективности, мультиплексности определения и портативности. Основными преимуществами ФКВПС как оптических элементов сенсоров являются возможность минимизации оптических взаимодействий образца и анализ микро- и нанолитровых объемов. Малейшее изменение в показателе преломления вызывает изменение в спектре передачи ядра волновода, и это может быть основой использования ФКВ ПС как высокочувствительных оптических элементов [1].

Особый интерес представляет разработка портативных сенсоров для контроля тяжелых металлов в окружающей среде с помощью ФКВ ПС с химически модифицированной внутренней поверхностью, где в качестве аналитического сигнала детектируются спектры пропускания волокна. В настоящей работе исследована возможность создания оптического датчика для ионов Pb^{2+} на основе ФКВ ПС после модификации внутренней поверхности полиуретановой пленкой (ПУ), содержащей пирокатехинсульфоталеин (ПКФ).

В работе использовали полиуретан (HydroMedD4), цетилпиридиний хлорид (ЦП), ПКФ (х.ч.), $PbNO_3$ (х.ч.). Остальные химические вещества и растворители, использованные в работе, имели квалификацию не ниже ч.д.а. Стандартный раствор Pb^{2+} (1 мг/мл) готовили согласно методике [2] растворением нитрата свинца в дистиллированной воде, подкисленной хлороводородной кислотой. Раствор ЦП (0.7% масс.) готовили растворением в фосфатно-солевом буферном растворе (ФСБ, рН=7.5). Оптически прозрачные и устойчивые в водных растворах

пленки полиуретана (HydroMed D4), содержащие ПКФ, получали растворением навески реагента (~ 2 мМ) в гидрогеле полиуретана D4 (5 масс.%, C₂H₅ОН).

Модификацию ФКВ ПС (ООО НПП «Наноструктурная технология стекла», г. Саратов) проводили в проточном режиме. Модификация внутренней поверхности волокна включала активацию обработкой перекисно-кислотным раствором (H₂SO₄конц.·H₂O₂конц= 3:1), промывку водой и спиртом, нанесение пленки ПУ с ПКФ, промывку водой и спиртом, высушивание в атмосфере аргона.

Для определения свинца всежеприготовленный раствор, содержащий не более 100 мкг свинца, добавляли 500 мкл раствора ЦП, устанавливали рН в пределах 7,6±0,1 и доводили раствор до 5 мл. Наличие свинца в растворах, заполняемых ФКВ ПС, определяли на основе анализа изменений в спектрах пропускания волокна.

Спектры пропускания образцов ФКВ ПС регистрировали на анализаторе AvaSpec-HS2048XL, источник излучения лампа Torlabs sl5600 (рис. 1).

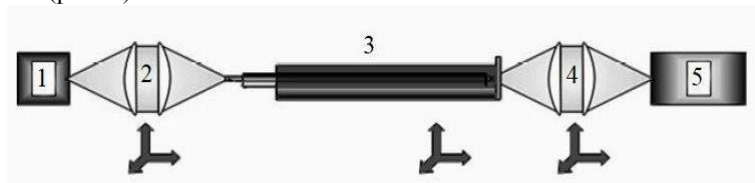


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 - источник белого света, 2,4 - линзы, 3 - образец, 5 – спектрометр.

Свойства ФКВ ПС обусловлены наличием фотонной запрещенной зоны у периодической структуры, формирующей оболочку. Данный эффект проявляется на спектрах излучения в виде чередующихся максимумов и минимумов [3]. Спектры пропускания ФКВ ПС представлены на рис. 2. Установлено, что увеличение концентрации Pb²⁺ влияет на интенсивность пропускания спектра в области 550-600 нм (рис.3). Отмечено, что в области 645 нм наблюдается провал в спектре пропускания, вероятно, связанный с поглощением трехкомпонентной системы ПКФ-ЦП-Pb²⁺ (рис. 2). Полученные результаты согласуются с литературными данными [4].

Таким образом, использование ФКВ ПС с модифицированной внутренней поверхностью пленками ПУ содержащими ПКФ является перспективным в анализе ионов Pb²⁺, что в дальнейшем может быть

использовано при разработке сенсоров для определения тяжелых металлов.

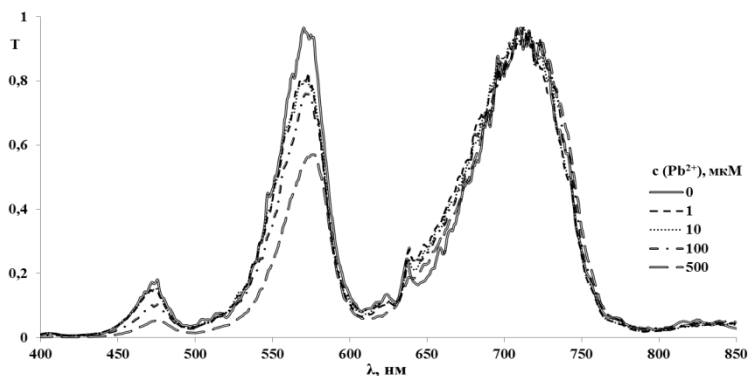


Рис. 2. Спектр пропускания ФКВ ПС модифицированных ПУ/ПКФ заполненных растворами Pb²⁺.

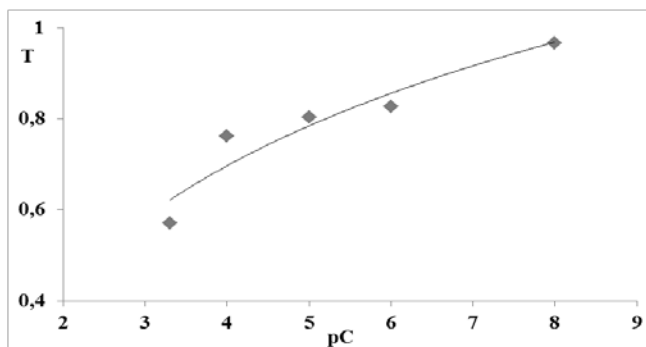


Рис. 3. Зависимость максимума пропускания от концентрации Pb²⁺ моль/л.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект 14-13-00229).

Литература

1. Marques M. B., Magalhaes, F., Carvalho, J. P., Frazao O., Araujo F. M., Santos J. L. and Ferreira L. A. "Recent advances on optical sensing using photonic crystal fibers," Proc. AIPConf. 1055, 39-42 (2008).
2. Тихонов В.Н., Степанова Т.Я.. Журнал аналитической химии, 34, 426 (1979).
3. Малинин А.В., Скибина Ю.С., Тучин В.В., Чайников М.В., Белоглазов В.И., Силохин И.Ю., Занишевская А.А., Дубровский В.А., Долмашкин А.А. Квант.электрон. 2011. Т. 41, № 4. С. 302-307.
4. Иванов В.М., Кочелаева Г.А. Успехи химии, 75(3), 283 – 295 (2006).

ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОГО ЧИСЛА РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА

Дурасова А.А., Кожина Л.Ф.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: kozhina.49@mail.ru

Растительные жиры состоят в основном из глицеридов, относятся к классу сложных эфиров, которые образованы глицерином и высшими карбоновыми ненасыщенными кислотами. Растительные масла находят широкое применение как основной продукт питания. В кондитерском производстве используют кунжутное, ореховое, а в хлебопечении – растительное и горчичное масло. Недостаточное содержание в организме полиненасыщенных кислот приводит к различным заболеваниям, проявлением которых является прекращение роста, поражение кожного покрова, патологическое нарушение обмена веществ. Из всех непредельных кислот, содержащихся в природных жирах, наиболее распространенной является олеиновая кислота. Основным источником олеиновой кислоты является оливковое масло, линолевой кислоты – подсолнечное масло [1]. Биологически активные добавки к продуктам питания содержат значительные количества наиболее важных для организма человека жирных кислот: Омега-9 – олеиновая кислота, Омега-6 – линолевая, гамма-линоленовая, арахидоновая кислоты; Омега-3 – альфа-линоленовая, эйкозапентаеновая, докозагексаеновая кислоты. В присутствии растительных масел происходит лучшее усвоение витамина Е организмом.

Химический состав оливкового масла характеризуется идеальным соотношением насыщенных и ненасыщенных кислот: максимально количество мононенасыщенных, легко расщепляемых жиров и минимальное количество твердых, насыщенных. Оливковое масло характеризуется уникальным витаминным комплексом.

В гигиеническом плане важно отметить благоприятное влияние органических кислот на процесс пищеварения – они улучшают процесс пищеварения, снижают кислотность биологических жидкостей организма человека, способствуют созданию определенного состава

микрофлоры кишечника, тормозят процессы гниения в желудочно-кишечном тракте.

Одной из характеристик растительных масел является кислотное число. Кислотное число – физическая величина, равная массе гидроксида калия (мг), необходимой для нейтрализации свободных жирных кислот и других нейтрализуемых щелочью сопутствующих триглицеридам веществ, содержащихся в 1 г масла (мг КОН/г масла). Чем больше величина кислотного числа, тем более растительное масло насыщено полезными для человека ненасыщенными кислотами.

Подготовка пробы и определение кислотного числа растительного масла проводилось по ГОСТ 31933-2012. Сущность метода определения кислотного числа заключается в растворении некоторой массы растительного масла в спиртоэфирной смеси состава 1:2 (если масло плохо растворяется, то смесь нагревают при 50°C в сушильном шкафу до полного растворения, что способствует ускорению последующего гидролиза масла) и титрованием свободных жирных кислот водным раствором гидроксида калия в присутствии индикатора фенолфталеина. Вначале необходимо провести предварительное определение кислотного числа, так как масса анализируемой пробы масла зависит от величины ожидаемого кислотного числа. Если величина кислотного числа меньше 1, то для проведения анализа необходима навеска анализируемой пробы масла порядка 20 г; при значении кислотного числа от 1 до 4, масса пробы составляет 10 г.

Определение кислотности масла проводилось для различных образцов светлого подсолнечного масла, имеющих у населения наибольший спрос. Результаты определения кислотности (кислотного числа) представлены в таблице.

Таблица - Результаты определения кислотного числа растительного масла
(n=5, P = 0,95)

Масло подсолнечное	Производитель	Кислотное число (мг КОН/г масла)
нерафинированное, высший сорт	Домашнее	1,40±0,10
нерафинированное, первый сорт	ООО «Говарное хозяйство» г. Маркс	1,10±0,10
рафинированное, дезодорированное, первый сорт	ООО «Говарное хозяйство» г. Маркс	0,20±0,05
рафинированное, дезодорированное, высший сорт	«Солнечная линия»	0,30±0,05
рафинированное, высший сорт	«Золотая лейка»	0,10±0,05

Результаты анализа показывают, что рафинированное масло характеризуется значительно меньшим значением кислотного числа, по сравнению с нерафинированным маслом. Следовательно, способ обработки масла влияет на кислотность готового продукта. В настоящее время используют два способа получения масла:

- прессование – механический отжим масла из измельченного сырья; оно может быть холодным и горячим, т.е. с предварительным нагреванием семян; масло холодного отжима самое полезное, характеризуется ярко выраженным запахом, но имеет ограниченный срок хранения;

- экстракция – извлечение масла из сырья при помощи органических растворителей; этот способ получения масла является более экономичным.

Полученное масло фильтруют (нерафинированное масло) и далее гидратируют – обрабатывают горячей водой и нейтрализуют. Это и есть рафинированное масло (в большей степени используется для обжаривания продуктов). Процесс нейтрализации при получении рафинированного масла является причиной резкого уменьшения кислотного числа.

Литература

1. Аналитические методики для контроля качества пищевых продуктов и продовольственного сырья. Ч.3. Пищевая ценность. Определение фальсификации / Под ред. Быковского С.Н., к. фарм. н., Белова А.Б. – М.: Изд-во Перо, 2014. – 288 с.

МОДИФИКАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ИОНАМИ ЕВРОПИЯ

Желобницкая Е.А., Данилина Т.Г., Шуварова К.А., Смирнова Т.Д.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: elen3444046@mail.ru

Наноразмерные частицы серебра благодаря их высокоразвитой поверхности, уникальным оптическим и биологическим свойствам, таким как ППР, гигантское комбинационное рассеяние, тушение или усиление флуоресценции, активно применяются в аналитической химии. Их размер варьируется в интервале от 5 до 50 нм[1].

Целенаправленно изменяя размер, спектр поверхностного плазмонного резонанса, природу стабилизирующей оболочки и заряд наночастиц можно управлять интенсивностью аналитического сигнала, повышая чувствительность и избирательность определения, обеспечивая тем самым новый, простой подход к созданию наносенсора.

С целью применения наночастиц серебра для флуориметрического определения антибиотиков тетрациклинового ряда и повышения интенсивности сенсibilизированной флуоресценции комплексов европия с тетрациклинами, нами изучено влияние ионов европия на устойчивость зольей серебра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. Измерение размера и ζ -потенциала наночастиц серебра проводят с помощью «Zetasizer Nano ZS», Великобритания.

Для получения микрофотографий применяли просвечивающий электронный микроскоп Libra 120 (Carl Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 120 кВ.

Реагенты. Доксициклин фирмы «Sigma», содержание основного вещества не менее 98%, раствор $1.0 \cdot 10^{-2}$ М в 0.1 М HCl; хлорид европия (III) шестиводный, 99.9%, «AcrosOrganics»; серебро азотнокислое, ч.д.а., «РеаХим», содержание основного вещества не менее 98%, натрий лимоннокислый трехзамещенный 5,5-водный, ч.д.а., «РеаХим», содержание основного вещества не менее 98%, боргидрид натрия, х.ч., «РеаХим», содержание основного

вещества более 99%.

Методика синтеза модифицированных наночастиц серебра: в пробирки объемом 2 мл вносят 1 мл наночастиц серебра $2 \cdot 10^{-4} \text{M}$, 1 мл $\text{Eu}^{3+} 10^{-2} \text{M}$, перемешивают и центрифугируют (12000 об/мин) в течение 20 мин. Осадок отделяют, растворяют в 2 мл этилового спирта. в УЗ-ванне в течение 20 минут.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мерой устойчивости коллоидных систем является ζ -потенциал. В результате модификации наночастиц серебра (AgNPs) с потенциалом -30 мВ, ионами европия устойчивость коллоидных растворов возрастает. В присутствии ионов европия значение и знак ζ -потенциала коллоидной частицы изменяется от -30 до +80 мВ, что свидетельствует о повышении устойчивости золя в интервале соотношений компонентов $\text{Eu}^{3+} : \text{AgNPs} = 12.5 : 1$.

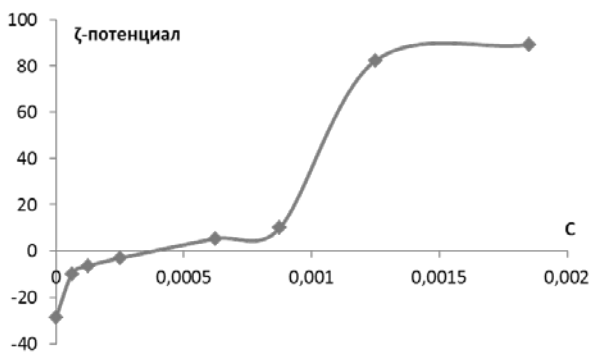


Рис. 1 Звисимость ζ - потенциала от концентрации ионов Eu^{3+} .

В условиях 4-х кратного избытка ионов Eu^{3+} ζ -потенциал близок к нулевому значению (изоэлектрическая точка), когда коагулирующая способность ионов европия максимальна. При таких соотношениях Eu^{3+} и AgNPs возможна потеря агрегативной устойчивости, приводящая к коагуляции дисперсной фазы. Дальнейшее увеличение концентрации ионов европия в золях серебра сопровождается ростом ζ -потенциала до +80 – +85 мВ. Высокая агрегативная устойчивость зольей в этом случае связана с модификацией поверхности наночастиц, основанной на комплексообразовании ионов РЗЭ с цитрат-ионом и специфической адсорбцией противоионов в результате не кулоновских (вандерваальсовых) взаимодействий. В результате двойной электрический слой имеет сложную трехслойную структуру. Кроме

электростатического отталкивания, между коллоидными частицами, действуют межмолекулярные дисперсионные силы притяжения, роль которых в результате комплексообразования и возрастания потенциала наночастиц, значительно уменьшается.

Изучены морфологические характеристики модифицированных и немодифицированных наночастиц. Показано, что в результате модификации наночастиц их размер практически не изменяется и составляет порядка 20 нм, частицы имеют сферическую форму (рис.2). При этом стабильность коллоидной системы оценивается как высокая.

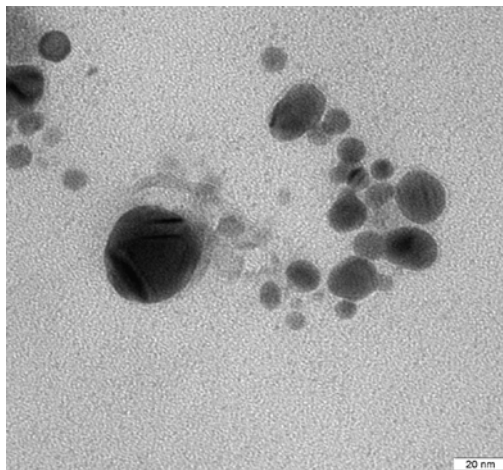


Рис. 2 . Микрофотография модифицированных наночастиц серебра, полученная с помощью ПЭМ

Т

аким образом, получены модифицированные наночастицы серебра ионами европия. Установлено, что в результате модификации значительно возрастает устойчивость золь серебра и изменяется знак ζ -потенциала наночастиц.

"Авторы признательны РФФИ за финансовую поддержку проведенных исследований (проект № 15-03-99704)".

Литература

1. Н. Li, D. Xu. Silver nanoparticles as labels for applications in bioassays// Trends in Analytical Chemistry. 2014, Vol.61. P. 67-73.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАЦИКЛИНА

Желобницкая Е.А., Данилина Т.Г., Шуварова К.А., Смирнова Т.Д.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

E-mail: elen3444046@mail.ru

Особый интерес представляет изучение влияния поверхностного плазмонного резонанса (ППР) наночастиц серебра на флуоресцентные свойства биологически активных веществ и их комплексов с РЗЭ, которое может быть использовано в разработке наносенсоров для определения антибиотиков, антиоксидантов, антикоагулянтов и др. физиологически активных веществ в объектах окружающей среды, пищевых продуктах и лекарственных препаратах.

Усиление флуоресценции молекул, адсорбированных на поверхности наночастиц серебра или химически связанных с ней наблюдается в случае перекрывания спектров ППР металла и спектров возбуждения флуоресценции молекул флуорофора [1].

В настоящей работе изучено влияние наночастиц серебра на флуоресцентные свойства некоторых антибиотиков тетрациклинового ряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. Растворы гидрохлорида тетрациклина, гидрохлорида окситетрациклина, гидрохлорида доксициклина, гидрохлорида хлортетрациклина, гидрохлорида метациклина готовили из препаратов фирмы ISN-Biomedical с содержанием основного вещества не менее 98%. Исходный раствор с концентрацией 1.0×10^{-3} М готовили растворением точной навески в 0.1 М HCl. хлорид европия (III) шестиводный, 99.9% , «AcrosOrganics»; серебро азотнокислое, 99.9%, ч.д.а., и боргидрид натрия, х.ч., фирмы «РеаХим».

Аппаратура и техника измерений. Спектры флуоресценции регистрировали при помощи спектрометра флуоресцентного многофункционального CaryEclipse («AgilentTechnologies», Австралия) с источником возбуждения – импульсной ксеноновой лампой. Ширина дифракционной щели возбуждения 10 нм, флуоресценции 20 нм. Скорость регистрации спектров 300 нм/мин. Измерения проводили в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 см. Сигнал регистрировали под

углом 90^0 к возбуждающему свету.

Измерение размера и ζ -потенциала наночастиц серебра проводили с помощью «Zetasizer Nano ZS», Великобритания.

Методика получения наночастиц серебра боргидридным методом. Смешивали 1,0 мл раствора AgNO_3 (10 мМ), 1,0 мл цитрата натрия (500 мМ), 47 мл бидистиллированной воды, через 10 мин к смеси добавляли 600 мкл свежеприготовленного NaBH_4 (10 мМ). Реакция восстановления продолжалась 30 мин, раствор оставляли в холодильнике на 8-10 часов, чтобы обеспечить завершение роста наночастиц [2].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтезированы наночастицы серебра, которые характеризуются средним размером 20 нм, ζ -потенциал – 30 мВ. Морфологические характеристики установлены методом динамического рассеяния света, стабильность характеристик сохраняется в течение 14 суток.

Изучено влияние полученных наночастиц серебра, стабилизированных цитрат – ионом, на флуоресцентные свойства некоторых тетрациклинов, - тетрациклин (ТТ), окситетрациклин (ОТТ), доксициклин (ДЦ), метациклин (МЦ).

Нами показано, что в исследуемых растворах наночастицы серебра не оказывают влияния на флуоресцентные свойства исследуемых антибиотиков ввиду значительного расстояния в паре донор – акцептор.

Производные тетрациклина образуют с ионами РЗЭ хелаты различного состава Me^{3+} : R = 1:1 и 1:2 в зависимости от концентрации в растворах используемых реагентов. Известно [3], что тетрациклины образуют хелаты с ионами европия, характеризующиеся переносом энергии возбуждения. Особенностью комплексообразования является появление в спектре флуоресценции антибиотика новой полосы, характерной для эмиссии иона Eu^{3+} ($\lambda_{\text{фл}}=615$ нм). Механизм возникновения сенсibilизированной флуоресценции заключается в поглощении электромагнитного излучения молекулой лиганда и дальнейшего внутримолекулярного переноса энергии на излучательные уровни иона РЗЭ и его последующей флуоресценцией. Спектр флуоресценции комплексов Eu^{3+} характеризуется узкой полосой, соответствующей переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. При этом интенсивность сенсibilизированной флуоресценции превышает собственную люминесценцию антибиотика и эмиссию самого иона Eu^{3+} до 30 раз.

С целью сокращения расстояния между наночастицей серебра и адсорбированной молекулой тетрациклина нами использована

модификация ее поверхности ионами европия, основанная на взаимодействии ионов металла со стабилизатором – цитрат-ионом. В присутствии тетрациклинов на поверхности наночастиц серебра образуются разнолигандные комплексы Eu^{3+} с антибиотиком и цитрат-ионом. Комплексообразование способствует сокращению расстояния между результатом комплексообразования ионов РЗЭ с исследуемыми тетрациклинами на поверхности наночастиц серебра способствует сокращению расстояния между донором энергии возбуждения (свободные электроны наночастиц серебра) и акцептором (тетрациклин). Установлено, что в присутствии модифицированных наночастиц серебра интенсивность флуоресценции исследуемых тетрациклинов возросла в 10 раз, время жизни флуоресценции, - в 2 раза.

Необходимо отметить, что в водных растворах, в отсутствие модифицированных и немодифицированных наночастиц серебра интенсивность сенсibilизированной флуоресценции комплексов европия с тетрациклинами практически не различается. В присутствии модифицированных наночастиц серебра установлена зависимость интенсивности флуоресценции тетрациклинов от липофильности антибиотика (рис.1). Как видно из рисунка, с увеличением индекса липофильности интенсивность флуоресценции уменьшается, что связано, по-видимому, с ослаблением водородных связей сорбента и сорбата, возможным увеличением расстояния в паре донор – акцептор и уменьшением эффективности переноса энергии.

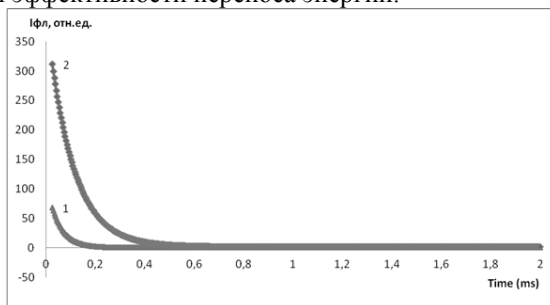


Рис.1 Кривая затухания флуоресценции доксициклина в отсутствие (1) и в присутствии (2) модифицированных наночастиц серебра.

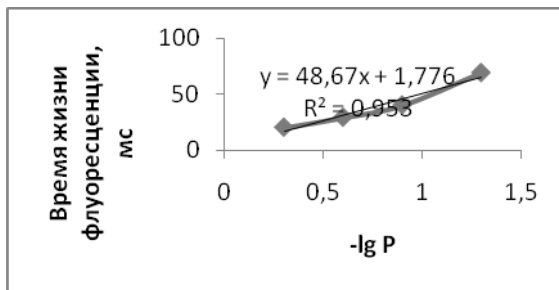


Рис.2 Зависимость времени жизни флуоресценции систем антибиотик – модифицированные европием наночастицы серебра. $C(\text{Eu}^{3+})=2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C(\text{AgNPs})=3,8 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, $C(\text{ДЦ})=5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $C(\text{ОксиТЦ})=5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $C(\text{ТЦ})=5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.

Таким образом, нами установлено, что в присутствии наночастиц серебра, модифицированных ионами европия, наблюдается зависимость времени затухания флуоресценции хелатов европия с тетрациклинами от гидрофобности антибиотика, связанная с проявлением эффекта ППР.

"Авторы признательны РФФИ за финансовую поддержку проведенных исследований (проект № 15-03-99704)".

Литература

1. O.Stranik, R.Nooney, C.McDonagh, B.D.MacCraith. Optimization of Nanoparticle Size for Plasmonic Enhancement of Fluorescence// Plasmonic. 2007. Vol. 2, № 15
2. Hongliang Tan, Yang Chen. Silver nanoparticle enhanced fluorescence of europium (III) for detection of etracycline in milk//Sensors and Actuators B. 2012. Vol. 173, P.262– 267
3. Смирнова Т.Д., Штыков С.Н., Кочубей В.И., Хрячкова Е.И. Перенос энергии возбуждения в хелате европия с доксициклином в присутствии второго лиганда в мицеллярных растворах неионогенных ПАВ // Оптика и спектроскопия. 2011. Т.110. №1, С.65-71.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ФЛУОРОФОРОВ

Желобницкая Е.А., Данилина Т.Г., Смирнова Т.Д.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: elen3444046@mail.ru

Ввиду особых свойств наночастиц благородных металлов и наличием поверхностного плазмонного резонанса (ППР) представляется возможным использование их во флуориметрическом анализе. При этом наиболее часто используются наночастицы серебра, реже - золота. Это объясняется тем, что серебро обладает самой большой интенсивностью полосы ППР, у золота и меди она значительно слабее. Серебро имеет самый большой коэффициент экстинкции среди наночастиц металлов.

Следует отметить, что на флуорофоры, находящиеся вблизи поверхности наночастицы, помимо возбуждающего излучения, действует поле поверхностного плазмона, что приводит к увеличению интенсивности флуоресценции. Усиление сигнала эмиссии возможно в случае энергетической близости длины волны возбуждения флуоресцирующей молекулы и длины волны ППР наночастицы благородного металла [1].

Также может наблюдаться и затухание флуоресценции флуорофора. В присутствии наночастиц металлов может изменяться возбужденное состояние дезактивационных путей флуоресцирующей молекулы. Возможность изменения спектра ППР наночастиц в зависимости от размера частиц, синтез новых флуорофоров расширяют возможности использования явления переноса энергии для разработки чувствительных датчиков и фотонных устройств. Тушение флуоресценции молекул в присутствии наночастиц связано с генерацией наночастицами усиленного электромагнитного поля, затрагивающего локальное окружение флуорофора. Такого рода воздействие становится возможным, когда спектр излучения флуорофора перекрывается с полосой ППР наночастиц [2-4].

Тушение флуоресценции.

При флуоресценции адсорбированных на наночастицах серебра молекул наблюдается увеличение скорости затухания флуоресценции

[5,6]. Причиной этого явления является взаимодействие флуорофора и наночастицы серебра, которое особенно сильно, если флуорофор находится вблизи поверхности металла.

Когда электронные уровни наночастицы серебра взаимодействуют с молекулой адсорбата, облегчается переход между возбужденным и основным состояниями флуоресцирующей молекулы и сокращается время жизни возбужденного состояния. Это приводит к наблюдаемому на опыте быстрому затуханию эмиссии, увеличению доли безызлучательных процессов в переходах возбужденного состояния [7].

При совпадении энергии возбуждения поверхностного плазмона с энергией перехода молекулы из возбужденного состояния в основное возможна передача возбуждения на наночастицы серебра с ее последующей флуоресценцией [8].

Наночастицы являются превосходными тушителями вследствие их высоких коэффициентов молярной экстинкции и перестраиваемых спектров поглощения в видимой области спектра. Так, например, степень тушения флуоресценции резко возрастает с увеличением размера наночастиц золота [9].

Аномально высокая эффективность переноса энергии возбуждения в присутствии металлических наночастиц объясняется таким процессом как «супер-тушение» (nanometal surface energy transfer, NSET) [10]. При NSET происходит дипольное взаимодействие в связи с наличием свободных электронов зоны проводимости в металлической наночастице, обеспечивающей дипольные векторы на поверхность металла, чтобы он был готов принимать энергию от донора.

Усиление флуоресценции.

В опубликованных работах последних десяти лет показано, что флуоресценция некоторых соединений может быть в значительной степени усилена, если они расположены вблизи поверхности металлических наночастиц или металлических пленок, что обычно упоминается как металл усиленная флуоресценция (Metal-Enhanced Fluorescence, MEF) [11].

Эффект усиления флуоресценции молекул, находящихся вблизи поверхности наночастиц металлов, наблюдается при совпадении длины волны ППР наночастицы с длиной волны возбуждения флуоресценции [8].

При совпадении энергии возбуждения поверхностного плазмона с энергией перехода молекулы из возбужденного состояния в основное возможна передача возбуждения на НЧ серебра с ее последующей флуоресценцией.

Физическая сущность процесса усиления флуоресценции молекулы основана на безызлучательном диполь-дипольном переносе электромагнитной энергии между наночастицей и невозбужденными и возбужденными состояниями близко расположенной молекулы [12].

Золото и серебро являются двумя наиболее распространенными материалами для МЕФ, однако золото больше применяется как эффективный гаситель флуоресценции и может вызывать такой эффект только для флуорофоров с большей длиной волны флуоресценции [13], в то время как серебро охватывает более широкий диапазон длин волн. Эффект МЕФ зависит от ряда параметров, таких как, размер, форма наночастиц, расстояние между флуорофором и наночастицей серебра. Наночастицы серебра имеют характеристичный пик ППП около 400 нм, который пересекается со спектрами излучения многих флуорофоров и дает усиление флуоресценции. Тушение флуоресценции редко случается, и исследователи уделяют больше внимания усилению флуоресценции. Тем не менее, слишком короткое расстояние (0-5 нм) между флуорофором и НЧ серебра будет приводить к тушению флуоресценции [14].

Заключение.

С каждым годом растет число работ, посвященных использованию наночастиц благородных металлов в анализе. Золотые наночастицы чаще всего используются в качестве тушителя флуоресценции, однако могут быть использованы и для усиления флуоресценции флуорофоров, обладающих более длинноволновой эмиссией. Серебряные наночастицы в основном используются для усиления сигнала флуоресценции.

Целенаправленно изменяя размер наночастиц, тем самым изменяя спектр ППП, природу стабилизирующей оболочки и заряд наночастиц можно управлять интенсивностью аналитического сигнала, повышая чувствительность и избирательность определения, обеспечивая тем самым новый, простой подход к созданию наносенсора.

"Авторы признательны РФФИ за финансовую поддержку проведенных исследований (проект № 15-03-99704)".

Литература

1. O.Stranik, R.Nooney, C.McDonagh, B.D.MacCraith. Optimization of Nanoparticle Size for Plasmonic Enhancement of Fluorescence// Plasmonics, 2007. Vol. 2, № 15.
2. D. Seth, S. Sarkar, N. Sarkar, Dynamics of solvent and rotational relaxation of coumarin 153 in a room temperature ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium octyl sulfate, forming micellar structure// Langmuir, 2008. Vol.24, P. 7085-7091.
3. J. Gersten, A. Nitzan, Spectroscopic properties of molecules interacting with small dielectric particles// J. Chem. Phys., 1981. Vol. 75, P.1139.

4. E. Oh, M.Y. Hong, D. Lee, S.H. Nam, H.C. Yoon, H.S. Kim, Inhibition assay of biomolecules based on fluorescence resonance energy transfer (FRET) between quantum dots and gold nanoparticles.// *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, Vol. 127, P. 3270-3271.
5. Wu, M., Lakowicz, J.R., Geddes, C.D. Enhanced Lanthanide Luminescence Using Silver Nanostructures: Opportunities for a New Class of Probes with Exceptional Spectral Characteristics// *Journal of Fluorescence*, 2005. Vol.15, № 1, P. 53-59
6. J. R. Lakowicz, B. P. Maliwal, J. Malicka, Z. Gryczynski, and I. Gryczynski. Effects of Silver Island Films on the luminescent intensity and decay times of lanthanide chelates.// *J. Fluorescence*, 2002. Vol. 12, P. 431–437
7. K.Aslan, P.Holley, C.D.Geddes. Metal-enhanced fluorescence from silver nanoparticle-deposited polycarbonate substrates.// *J. Mater. Chem.*, 2006. Vol.16, P.2846.
8. Ю.А.Крутяков, А.А. Кудринский, А.Ю.Оленин, Г.В.Лисичкин. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы// *Успехи химии*.2008. № 77, вып. 3, С. 242-269.
9. D. Ghosh, A. Girigoswami, N. Chattopadhyay, Superquenching of coumarin 153 by gold nanoparticles.// *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2012. Vol. 242, P. 44- 50.
10. Ghosh D., Chattopadhyay N. Gold and silver nanoparticle based Superquenching of fluorescence: A review // *J. Lumin.* 2015. Vol. 160, P. 223–232.
11. K. Aslan, I. Gryczynski, J. Malicka, E. Matveeva, J.R. Lakowicz, C.D. Geddes, Metal-enhanced fluorescence: an emerging tool in biotechnology//*Curr. Opin. Biotechnol.*, 2005. Vol. 16, P. 55–62.
12. Цибульникова А.В. Плазмонное усиление фотопроцессов в молекулах люминофоров и их комплексах под влиянием наночастиц серебра и золота в полимерных пленках: дисс. канд. физ-мат.наук: 01.04.05/ Цибульникова Анна Владимировна. – Калининград, 2015.– 195 с
13. J.R. Lakowicz, K. Ray, M. Chowdhury, H. Szmanski, Y. Fu, J. Zhang, et al., Plasmon-controlled fluorescence: a new paradigm in fluorescence spectroscopy.// *Analyst*. 2008. Vol. 133, P.1308–1346.
14. M. Lessard-Viger, M. Rioux, L. Rainville, D. Boudreau. FRET enhancement in multilayer core-shell nanoparticles// *Nano Lett.* 2009. Vol. 9, P. 3066–3071.

СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА ХИТОЗАНОМ

Казимирова К.О., Штыков С.Н.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
Email: kazimirova-ks@mail.ru

Хитозан (CS) – это сополимер глюкозамина и N-ацетилглюкозамина, катионный аминополисахарид природного происхождения, получаемый путем частичного деацетилирования хитина [1, 2]. CS является высокоосновным биополимером, благодаря наличию большого числа аминогрупп в своей структуре. Наличие в макромолекуле CS аминогрупп дает возможность получать его полиэлектролитные комплексы с полимерами, имеющими в составе сульфо- и карбоксигруппы, а также осуществлять сшивку хитозана с образованием ковалентной, либо ионной связи с низкомолекулярными сшивающими агентами.

Хитозан – перспективный материал для использования в качестве модификатора магнитных наночастиц (МНЧ) из-за таких его свойств, как биосовместимость, биodeградируемость, мукоадгезивность, низкая токсичность и аллергенность [3]. МНЧ, покрытые хитозаном, сохраняет сильные суперпарамагнитные свойства и устойчивость коллоидного раствора на более продолжительный период времени [4].

Цель настоящей работы состояла в синтезе наночастиц магнетита и оценке влияния на их размер и дзета-потенциал двух способов модифицирования хитозаном: простого покрытия хитозаном из раствора в динамическом режиме и аналогичного покрытия, в котором молекулы хитозана сшиты глутаровым альдегидом с образованием полимерной сетки.

Экспериментальная часть

Синтез магнетита проводили методом химического соосаждения в дистиллированной воде, в реакторе оригинальной конструкции, используя соли $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.8%, Aldrich) и гидроксид натрия (99.8%, Fluka). Через камеру с раствором солей и реакционную камеру, содержащую гидроксид натрия, при температуре 40°C барботировали азот (ГОСТ 9293-74) в течение 10 мин, чтобы удалить

растворенный кислород. Магнетит стабилизировали и модифицировали водным раствором низкомолекулярного хитозана (ООО «Биопрогресс» 90кД, степень деацетилирования 75-85%), содержащего 2% (масс.) уксусной кислоты.

Покрывание осуществляли по двум методикам: получение МНЧ функционализированных хитозаном за счет адсорбции и сшиванием молекул адсорбированного хитозана на поверхности МНЧ. В качестве сшивающего агента использовали водный раствор 25% глутарового альдегида (ГА).

Для магнитной сепарации использовали постоянный Nd-Fe-B магнит с $(BH)_{\text{макс}} = 40 \text{ МГсЭ}$. Распределение частиц по размерам и значения дзета-потенциала в растворах получали на анализаторе Zetasizer Nano-Z (Malvern Instruments Ltd, Великобритания).

Результаты и их обсуждение

Магнитные наночастицы магнетита, модифицированные хитозаном, синтезированы по методике, описанной ранее [5]. Полученные МНЧ представляют собой агрегаты. Основные результаты представлены в таблице 1. Из таблицы следует, что модификация хитозаном, уменьшает

Таблица 1. Влияние модификации МНЧ магнетита хитозаном на размер и величину ζ -потенциала, по данным метода динамического рассеяния света

Вид МНЧ	МНЧ	МНЧ:CS	МНЧ:CS-GA-CS
Размер, нм	100-300	33±3	25±3
ζ -потенциал, мВ	0	42±2	55±2

средний размер МНЧ и увеличивает величину положительного дзета-потенциала. Сшивка молекул адсорбированного хитозана дает дополнительный положительный эффект.

Установлено, что независимо от метода модификации с увеличением времени размер МНЧ уменьшается, а ζ -потенциал увеличивается (таблице 2).

Таблица 2. Влияние времени существования в растворе модифицированных МНЧ на их размер и ζ -потенциал

Время, ч	24	48	72	96	120
Размер, нм	38	15	12	9	6
ζ -потенциал, мВ	4	35	50	49	51

Такие изменения могут быть связаны с уменьшением степени агрегирования наночастиц за счет их деагрегации вследствие отталкивания при медленном возрастании во времени катионного заряда макромолекулы полимера.

Заключение

Синтезированы магнитные наночастицы магнетита, модифицированные хитозаном двумя способами и методом динамического рассеяния света изучено влияние различных факторов на их размер и дзета-потенциал. Показано, что тип иммобилизации влияет как на размер агрегатов наночастиц, а на их ζ -потенциал. При модификации МНЧ хитозаном, за счет электростатического отталкивания размер частиц уменьшается в 2,5 раза и изменяется от 15 до 40 нм, а ζ -потенциал системы возрастает и становится равным в среднем 44 мВ. Показано, что использование при модификации сшивающего агента уменьшает размер, увеличивает дзета-потенциал МНЧ и улучшает качества покрытия. ζ -потенциал системы при данном методе модификации возрастает до 55 мВ (на 12 мВ), по сравнению с адсорбцией отдельных макромолекул хитозана.

Литература

1. Sonia T.A., Sharma C.P. Chitosan and its derivatives for drug delivery perspective // Chitosan for biomaterials I. – Springer Berlin Heidelberg, 2011. P. 23-53.
2. Rani M., Agarwal A., Negi Y.S. Review: chitosan based hydrogel polymeric beads– as drug delivery system // BioResources. 2010. Vol. 5. № 4. P. 2765-2807.
3. Wang X.H. et al. Crosslinked collagen/chitosan matrix for artificial livers // Biomaterials. 2003. Vol. 24. № 19. P. 3213-3220.
4. Mohammadi-Samani S., Miri R. Preparation and assessment of chitosan-coated superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles for controlled delivery of methotrexate // Research in pharmaceutical sciences. 2013. Vol. 8. № 1. P. 25.
5. Егунова О.Р., Решетникова И.С., Герман С.В., Казмирова К.О., Хабибуллин В.Р., Желобичкая Е.А., Штыков С.Н. Сорбционно-флуориметрическое определение энрофлоксацина с применением наночастиц магнетита модифицированных полиэтиленгликолем // Изв. Саратовск. ун-та. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. 2016. Т.16. № 1. С. 48-52.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 15-03-99704.

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕНТАЭРИТРИТА И ДИПЕНТАЭРИТРИТА

Касимова Р.А.

Пермский государственный национальный исследовательский
университет
614990, Пермь, улица Букирева, 15.
E-mail: anchem@psu.ru

Промышленное получение пентаэритрита сопровождается выделением множества побочных продуктов, главными из которых являются многоатомные спирты дипентаэритрит, трипентаэритрит, а также их формали. Анализ пентаэритрита и его побочных продуктов на производстве осуществляется с помощью газовой хроматографии после предварительной дериватизации многоатомных спиртов для получения более летучих производных.

В литературе описано 3 основных способа дериватизации многоатомных спиртов: ацетилирование, силирование и алкилирование. Ацетилирование (главным образом ацетангидридом) занимает много времени и дает производные с длительным временем удерживания. Тем не менее, в настоящее время этот способ используется в качестве основного метода анализа чистоты продукта. Эфиры, полученные силированием, термостабильны, но легко гидролизуются в присутствии влаги. Интересным и относительно редко применяемым в настоящее время способом дериватизации являются алкилирование, однако получаемые эфиры термостабильны, летучи и не гидролизуются [1].

В работе описан способ получения метильных эфиров пентаэритрита, дипентаэритрита и маннита (внутренний стандарт) реакцией с метилиодидом, порошкообразным гидроксидом натрия в диметилсульфоксиде для дальнейшего газохроматографического определения. Предлагаемый способ дериватизации отличается простотой выполнения: реакция протекает при комнатной температуре при перемешивании реакционной смеси магнитной мешалкой в течение 15-20 минут (полнота этерификации подтверждена газохроматографически). Продукты этерификации из реакционной

смеси после разбавления водой извлекаются экстракцией метиленхлоридом. Промытый и осушенный безводным сульфатом натрия экстракт анализируют газохроматографически.

В указанных условия достигается полная этерификация пентаэритрита, дипентаэритрита и, вероятно, других его производных. Газохроматографический анализ экстракта реакционной смеси занимает не более 10 минут на 30 м капиллярной колонке с неполярной фазой при полном разделении пиков дериватов всех указанных соединений. Количественное определение содержания дипентаэритрита в смесях с пентаэритритом производилось методом внутреннего стандарта (маннит).

Литература

1. *I. Ciucanu; P. Gabris.* Peralkylation of Pentaerythritol for Gas Chromatographic - Mass Spectrometric Analysis, 1987.

ОПТИМИЗАЦИЯ СОРБЦИИ МОРИНА НА НАНОЧАСТИЦАХ МАГНЕТИТА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОМ

Решетникова И.С., Касимцева К.С., Штыков С.Н.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

E-mail: Irkasar@yandex.ru

Морин (МО) (3,5,7,2',4'-пентагидроксифлавоноид) – является представителем природных флавоноидов (группа флавонолов). Входит в состав фруктов, овощей и лекарственных растений, а также присутствует в чае и вине [1]. Мощные антиоксидантные свойства, связанные с полифенольным характером молекулы, обуславливают его противовоспалительное, противоопухолевое, антигистаминное, антихолестериновое, кардиопротекторное, иммунное и другие действия.[2]. Такая разносторонняя биологическая активность и разнообразие объектов анализа требуют разработки простых и высокочувствительных методов определения МО. В связи с этим для определения низких концентраций флавоноидов применяют концентрирование, например методом твердофазной экстракции (ТФЭ) [3]. Ранее нами показано, что одним из перспективных направлений ТФЭ может быть использование магнитных наночастиц (МНЧ) [4]. Цель настоящей работы состояла в оценке возможности применения наночастиц магнетита для концентрирования МО и последующего его определения фотометрическим методом по собственному поглощению.

Экспериментальная часть

Синтез магнетита проводили в дистиллированной воде, в реакторе оригинальной конструкции, используя соли $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.8%, Aldrich) и гидроксид натрия (99.8%, Fluka). При синтезе воздух из реактора вытесняли пропусканием азота (ГОСТ 9293-74). Магнетит стабилизировали и модифицировали 50%-ным раствором полиэтиленimina (ПЭИ) (60 кДа). Исходный раствор МО (99%, ICN Biomedicals Inc.) готовили растворением навески (~1.6 мг) в 10 мл смеси этанол-вода (1:4) при комнатной температуре. Для магнитной сепарации использовали постоянный Nd-Fe-B магнит с $(\text{BH})_{\text{max}} = 40$

МГсЭ. Распределение частиц по размерам и значения дзета-потенциала в растворах получали на анализаторе Zetasizer Nano-Z (Malvern Instruments Ltd, Великобритания). Раствор перемешивали на орбитальном шейкере с аналоговым управлением ELMIS-3.02 и с помощью ультразвука. Количественное определение морина проводили на спектрофотометре UV-1800 фирмы Shimadzu в кварцевых кюветах с $l=1$ см при $\lambda_{\max} = 356$ нм.

Результаты и их обсуждение

Магнитные частицы магнетита, модифицированные ПЭИ, синтезированы по методике, описанной ранее [5]. Полученные МНЧ представляют собой агрегаты, состоящие из частиц со средним размером частиц 19 ± 3 нм и ζ -потенциалом $+22 \pm 2$ мВ.

Градуировочный график для определения МО в ацетатно-аммиачном буферном растворе (рН 11) линеен в интервале $1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, его уравнение имеет вид: $y = 0.123x + 0.04$. Нами изучено влияние рН раствора (в интервале 5-11), времени сорбции, концентрации сорбента (в интервале 1.27 – 8.90 мг/мл) и аналита (в интервале $2 \cdot 10^{-6} - 8 \cdot 10^{-5}$ М), температуры раствора и воздействия УЗ на степень извлечения МО методом магнитной ТФЭ.

Таблица 1. Зависимость степени извлечения МО на МНЧ@ПЭИ от рН. $C_{MO} = 10^{-5}$ М. $m_{сорб} = 6.36$ мг. $t_{сорб} = 15$ мин.

рН	5	6	7	8	9	10	11
R, %	18.2	57.7	61.0	61.7	67.2	99.3	96.0

Таблица 2. Зависимость степени извлечения МО на МНЧ@ПЭИ от массы сорбента. $C_{MO} = 10^{-5}$ М. $t_{сорб} = 15$ мин, рН 11.

$m_{сорб}$, мг	1.27	2.55	3.82	5.09	6.36	7.64	8.91
R, %	63.8	87.3	86.5	86.5	93.0	64.6	66.2

Таблица 3. Зависимость степени извлечения МО на МНЧ@ПЭИ от концентрации исходного МО. $m_{сорб} = 6.36$ мг. $t_{сорб} = 15$ мин. ААБ. рН 11.

C_{MO} , $M \cdot 10^{-5}$	0.2	0.5	1.0	2.5	5.0	8.0
R, %	86.5	85.7	99.5	95.4	92.7	68.7

Таблица 4. Зависимость степени извлечения МО от температуры сорбции. $C_{MO} = 10^{-5}M$. $m_{сорб} = 6.36$ мг/мл. $t_{сорб} = 15$ мин. ААБ. рН 11. УЗ

T, °C	20	30	40	50	60
R, %	80.3	97.6	95.2	81.5	84.4

Таблица 5. Зависимость степени извлечения МО от времени сорбции и способа перемешивания. $C_{MO} = 10^{-5}M$. $m_{сорб} = 6.36$ мг. ААБ. рН 11.

t, мин	1	3	5	10	20	30	40	50
$R_{мех}$, %	82.8	95.3	93.5	96.5	95.9	97.1	98.3	98.3
$R_{УЗ}$, %	85.2	98.3	93.9	95.9	97.1	95.9	98.3	89.3

Заключение

Синтезированы магнитные наночастицы магнетита, модифицированные полиэтиленимином. Изучено влияние рН, времени сорбции, концентрации сорбента и аналита, температуры раствора механического и воздействия УЗ на степень извлечения морина и установлено, что для его количественного извлечения необходимо проводить сорбцию при рН 10-11, в течение 10 мин с концентрацией сорбента 0,63 мг/мл при температуре 25-30°C без воздействия УЗ.

"Авторы признательны РФФИ за финансовую поддержку проведенных исследований (проект № 15-03-99704)".

Литература

1. Chung S. S. et al. Combination treatment with flavonoid morin and telomerase inhibitor MST-312 reduces cancer stem cell traits by targeting STAT3 and telomerase // *Int. J. Oncol.* – 2016. – Vol. 49. – №. 2. – P. 487-498.
2. Brown J., O'prey J., Harrison P. R. Enhanced sensitivity of human oral tumours to the flavonol, morin, during cancer progression: involvement of the Akt and stress kinase pathways // *Carcinogenesis.* – 2003. – Vol. 24. – №. 2. – P. 171-177.
3. Mariño A. et al. Determination of pentahydroxyflavones using coated chitosan multi-wall carbon nanotubes and an ionic liquid glassy carbon electrode by adsorption stripping voltammetry (AdSV) // *J. Electroanal. Chem.* – 2015. – Vol. 759. – P. 153-157.
4. Егунова О.Р., Константинова Т.А., Штыков С.Н. Магнитные наночастицы магнетита в разделении и концентрировании // *Изв. Саратовск. ун-та. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология.* 2014. Т. 14. №. 4. С.27-34.
5. Егунова О.Р., Решетникова И.С., Герман С.В., Казимирова К.О., Хабибуллин В.Р., Желобичкая Е.А., Штыков С.Н. Сорбционно-флуориметрическое определение энрофлоксацина с применением наночастиц магнетита модифицированных полиэтиленимином // *Изв. Саратовск. ун-та. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология.* 2016. Т.16. №. 1. С. 48-52.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЛЬДОНИЯ И КАРНИТИНА МЕТОДОМ ТСХ С ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИМИ И МИЦЕЛЛЯРНЫМИ ПОДВИЖНЫМИ ФАЗАМИ

Садов А.А.,¹Сумина Е.Г.,¹ Сорокина О.Н.,² Угланова В.З.¹

¹ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

²ФГБОУ ВО Саратовский ГМУ им. В.И. Разумовского Минздрава России

410012, Саратов, ул. Большая Казачья, д. 112.

E-mail: suminaeg@yandex.ru

Проведено сравнительное хроматографическое исследование поведение лекарственных препаратов мельдония (Мл) и L-карнитина (Кр) методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) в водно-органических и мицеллярных подвижных фазах (ПФ). Для проведения эксперимента использовали водные растворы веществ концентрации 10 мг/мл, которые хранили в холодильнике.

Хроматографические зоны Мл и Кр идентифицировали, обрабатывая пластины свежеприготовленным раствором перманганата калия ($C=2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и подсушивая их при температуре до 90° С до появления белых пятен.

Исследования проводили методом восходящей ТСХ на коммерческих пластинах с полярной – Сорбфил («Сорбполимер», Краснодар, Россия) и неполярной – RP-18 (Merck, Darmstadt, Германия) фазами. Для количественного определения Мл и Кр использовали видеоденситометр Сорбфил («Сорбполимер», Краснодар, Россия), с УФ-лампой (TUV PL-S PHILIPS, 254 нм).

Для приготовления водно-органических подвижных фаз использовали этанол ректифицированный, пропанол-2 (ч.д.а.), ацетонитрил (х.ч.), циклогексан, хлороформ (х.ч.), уксусную кислоту (х.ч). Для приготовления мицеллярных подвижных фаз (МПФ) использовали катионные ПАВ – хлорид цетилпиридиния (ЦПХ) (Россия), анионные ПАВ – додецилсульфат натрия (ДДСNa) (AppiChem) и неионное ПАВ – оксиэтилированный алкилфенол Тритон X-100 (TX-100), (Sigma, США) Препараты ПАВ содержали не менее 96 % основного вещества. Исходные растворы ЦПХ, ДДС и TX-100 с концентрациями $5 \cdot 10^{-2} \div 1 \cdot 10^{-1}$ М готовили по точным навескам, растворением в дистиллированной воде при нагревании до $40-50^{\circ}$ С.

В качестве критериев удерживания, эффективности и селективности разделения использовали подвижность хроматографической зоны – R_f , время удерживания – t_R , число теоретических тарелок – N , высоту, эквивалентную теоретической тарелке – H , коэффициент селективности – α , разрешение – R_s .

Предварительно изучали влияние природы неподвижной фазы (НФ) на характер ТСХ-зон Мл и Кр. Найдено, что на Сорбфиле (ПП) образуются наиболее компактные и разрешенные зоны сорбатов, на Сорбфиле (А1) зоны исследуемых веществ размыты, а на RP-18 – находятся на старте.

В связи с этим, хроматографическое поведение Мл и Кр в водно-органических и мицеллярных ПФ (МПФ) рассмотрено на Сорбфиле (ПП). Апробированы следующие системы: ацетон-вода-уксусная кислота-этанол (5:2:2:4) (1); ацетон-вода-уксусная кислота-изопропанол (5:2:2:4) (2); циклогексан-хлороформ-уксусная кислота (4,5:4,5:1) (3). Найдена, что лучшей является система (1), в которой подвижность сорбатов (R_f) 0,37 (Мл) и 0,34 (Кр). В случае второй и третьей ПФ значения R_f приближены к 0.

Аналогичным образом изучено хроматографическое поведение Мл и Кр в водно-мицеллярных ПФ. Найдено, что независимо от концентрации ДДСNa и ТХ-100 зоны Мл и Кр остаются на линии старта, в случае ЦПХ – характеризуются значениями подвижности (R_f) равными $0,48 \pm 0,02$. Оптимальная концентрация ЦПХ равна $5,0 \cdot 10^{-4}$ М. Методом градуировочного графика установлено, что линейная зависимость площади хроматографических зон Мл и Кр от их концентрации наблюдается в интервале от 2,0 до 15 мг/мл. Коэффициент корреляции равен 0,991 в МПФ и 0,852 – водно-органических ПФ.

Установлено, что в мицеллярных ПФ чувствительность определения сорбатов выше. Однако раздельное определение Мл и Кр в обоих типах подвижных фаз невозможно. Полученные данные будут использованы для определения индивидуальных Мл и Кр в реальных объектах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 15-03-99704.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МЕЛЬДОНИЯ И КАРНИТИНА НА МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ

Садов А.А.,¹ Решетникова И.С.,¹ Штыков С.Н.,¹ Сумина Е.Г.,¹
Сорокина О.Н.,² Угланова В.З.¹

¹ ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

² ФГБОУ ВО Саратовский ГМУ им. В.И. Разумовского Минздрава России
410012, Саратов, ул. Большая Казачья, д. 112.

E-mail: suminaeg@yandex.ru

Мельдоний (3-(2,2,2-триметилгидразиния)пропионат, милдронат) (Мл) и карнитин (Кр) являются важными метаболическими средствами, которые применяют при лечении различных сердечнососудистых заболеваний, а также в спортивной медицине. К наиболее часто используемым методам определения Мл и Кр относят высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) с масс-спектрометрическим детектором [1, 2].

Данная работа направлена на исследование факторов, влияющих на концентрирование Мл и Кр с использованием магнитных наночастиц (МНЧ) в качестве сорбента. Последующее определение Мл и Кр выполнено более простым и доступным методом – тонкослойной хроматографией (ТСХ).

Магнетит синтезировали в деионизированной воде смешиванием $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,8 %, Aldrich) с гидроксидом натрия (99,8 %, Fluka) по методике [2]. Магнетит стабилизировали и модифицировали катионным поверхностно-активным веществом (ПАВ) – бромидом цетилтриметиламмония (ЦТАБ). Для этого к раствору магнитных наночастиц (25 мл) приливали ЦТАБ (50 мл 0,06 М раствора) и перемешивали в течение 15 мин., затем отделяли МНЧ от раствора ПАВ с помощью внешнего магнитного поля.

Установлено, что в кислой среде покрытые МНЧ имеют высокий положительный дзета-потенциал, а в щелочной среде наблюдаются отрицательные значения дзета-потенциала. В связи с этим можно предположить, что сорбция в слабокислой или кислой среде будет проходить эффективнее.

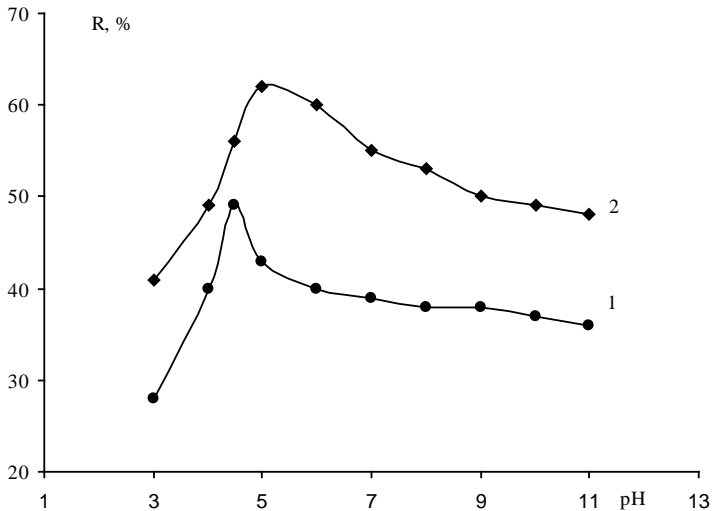
При выборе оптимальных условий сорбции изучено влияние pH среды, времени перемешивания в ультразвуковой ванне, содержащей Мл или Кр и жидкий сорбент, массы сорбента (R) на степень извлечения Мл и Кр.

Степень извлечения рассчитывалась по формуле:

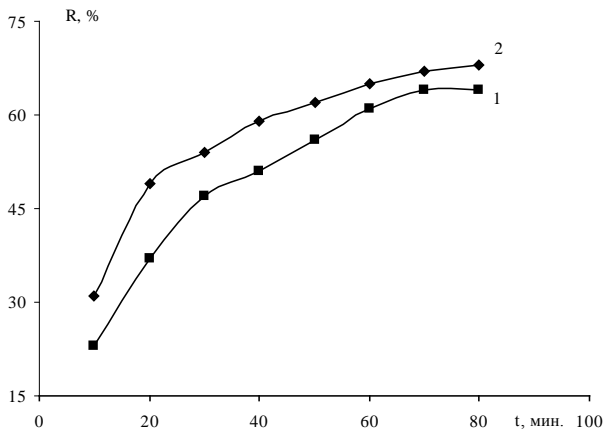
$$R, \% = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100,$$

где C_0 – концентрация определяемого соединения в исходном растворе до сорбции, C – концентрация определяемого соединения в исходном растворе после сорбции.

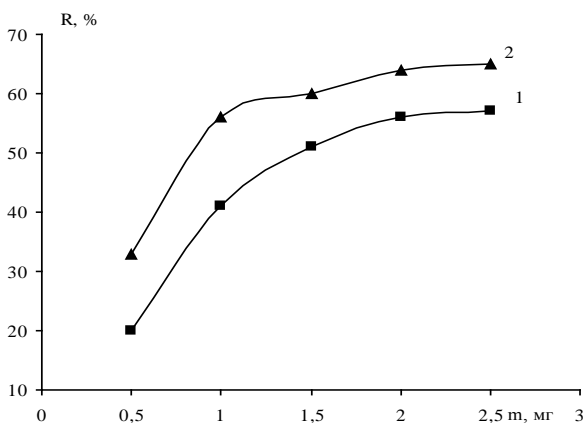
Количественное определение Мл и Кр проводили методом ТСХ на пластинах «Сорбфил» с полимерной подложкой в подвижных фазах (ПФ) на основе хлорида цетилпиридиния (ЦПХ). Для построения линейной зависимости площади хроматографических зон от концентрации сорбатов в растворе использовали видеоденситометр Сорбфил («Сорбполимер», Краснодар, Россия). Результаты проведенного исследования обобщены на рисунке 1. Установлено, что оптимальная величина R достигается при pH 5,0, времени перемешивания в ультразвуковой ванне 60 мин и массе сорбента – 2,0 мг. Полученные оптимальные условия концентрирования будут применены для определения Мл и Кр методом ТСХ в сочетании с концентрированием МНЧ.



а



б



в

Рисунок 1. Зависимость степени извлечения карнитина (1) и мелатонина (2) на Fe_3O_4 -ЦТАБ от pH среды (а), времени сорбции (б) и массы сорбента (в).

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 15-03-99704.

Литература

1. Validation of an LC MS/MS method for the quantification of cholinergic compounds and phospholipids in foods and tissues / Y. Xiong [et al.] // J. of Chromatography B. - 2012. - Vol. 911. - P. 170-179.
2. Егунова О. Р., Герман С. В., Штыков С. Н. Получение и модификация наночастиц магнетита тетраэтоксисиланом // Совр. проблемы теорет. и exper. химии: межвуз. сб. науч. тр. X Всерос. конф. молод. уч. с междунар. участием. Саратов: Саратовский источник, 2015. С. 35-37.

ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ Fe(II) И Fe(III) В ВОДАХ

Скородумова Е.А., Габидулина М.К., Косырева И.В., Доронин С.Ю.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: divergent04@mail.ru

Одними из приоритетных загрязнителей объектов окружающей среды (ООС) являются соединения Fe(II) и Fe(III), которые оказывают существенное влияние на качество различных типов вод. Общее содержание железа в природных водах, превышающее величину ПДК (0,3 мг/дм³ [1]), указывает на загрязнения от промышленных сточных вод, металлообрабатывающих предприятий и т.д. Многие из описанных методов определения микрограммовых количеств железа основаны на его каталитическом влиянии на различные окислительно-восстановительные реакции [2, 3]. Зачастую необходимо раздельное определение соединений Fe(II) и Fe(III), что требует разработки наиболее селективных и чувствительных способов. Одним из главных путей решения этой проблемы является разработка и использование новых тест-средств для экспрессного определения как суммарного, так и индивидуального содержания соединений железа.

Недостаточная стабильность железа (II) в воде, окисление до Fe(III), приводит к образованию коллоидной формы гидрата окиси железа Fe₂O₃·n(H₂O). Соединения [Fe(OH)₃]⁻, [Fe(OH)₂]⁺, [Fe₂(OH)₃]³⁺, [Fe₂(OH)₂]⁴⁺ являются для Fe(II) и Fe(III) характерными гидроксокомплексами. Еще одна форма присутствия железа в природной воде – органическое железо, в образовании которого играют роль гумусовые вещества, образуя с ним сложные комплексы и коллоидные структуры. Поскольку для соединений железа возможно существование и в растворах, и во взвешях, точная концентрация элемента определяется при вычислении суммарного содержания всех его форм – железо общее [4].

Целью настоящей работы является разработка тест-методик определения Fe(II) и Fe(III) в водах с использованием тест-систем на основе органических реагентов, модифицированных поверхностно-активными веществами (ПАВ). Для раздельного определения форм железа применяли индикаторную бумагу на основе целлюлозы с иммобилизованным 2'2-дипиридиллом для определения железа (II) и тиоцианатом аммония для железа (III), модифицированным катионным

(цетилпиридиний хлорид – ЦПХ), анионным (додецилсульфат натрия – ДДС) и неионным (оксиэтилированный алкилфенол – ОП-10) ПАВ. При выборе матрицы исходили из следующих критериев: селективность реагента к одной из форм железа, простота модифицирования, минимальное время получения сигнала и устойчивость при хранении. Так, тиоцианаты щелочных металлов или аммония образуют с солями Fe(III) красный тиоцианат Fe(III). Обычно эту реакцию представляют схемой: $3\text{KSCN} + \text{FeCl}_3 \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})_3] + 3\text{KCl}$. Однако возможно образование одновременно нескольких комплексов Fe(III) с тиоцианат-ионами, которые находятся в динамическом равновесии: $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_5]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$. Реакция достаточно чувствительна и селективна (ее применяют в аналитической химии для обнаружения трехвалентного железа), однако предел обнаружения Fe(III) этой реакции не позволяет его контролировать на уровне ПДК. Поэтому нами предложен вариант тест-определения Fe(III) по реакции его взаимодействия с тиоцианатом аммония в среде ПАВ.

Получение комплексов Fe(II) и Fe(III) с различной окраской и применение цифровых технологий для построения лепестковых диаграмм в координатах разных параметров цветности позволило осуществлять качественную идентификацию ионов железа в их смесях. Для этого поверхность целлюлозной бумаги (черная лента) размером 6×6 см обрабатывали (0,001 - 1 М) раствором 2,2-дипиридила и тиоцианата аммония, высушивали при комнатной температуре. После высушивания бумагу пропитывали (0,0001 - 0,001 М) раствором ЦПХ (ДДС, ОП-10) и вновь высушивали. Затем на поверхность полученной бумаги наносили раствор железа и по интенсивности окраски выбирали оптимальную концентрацию иммобилизованного реагента. Необходимые значения pH создавали введением соответствующих буферных растворов, для приготовления которых применяли растворы аммиака и уксусной кислоты. Окрашенную индикаторную бумагу фотографировали фотокамерой Samsung. Необходимую часть цветного изображения усредняли, применяя графический редактор Adobe PhotoShop CS6. При тест-определении аналитов получены линейные зависимости в координатах параметр цвета – I_{gc} для системы: Fe(III) – тиоцианат аммония – ЦПХ (R-канал, $y = 53,8x + 2$, коэффициент корреляции $r^2=0,989$), Fe(II) – 2,2-дипиридил – ДДС (G-канал, $y = 22,5x + 35$, коэффициент корреляции $r^2=0,978$). Интенсивность цветовых параметров определяли каналами яркости R, G, B, C, M, Y, K, с помощью которых были получены цифровые изображения соответствующих реакций с ионами железа, по величинам которых строили лепестковые диаграммы (рис.1). Как видно из рис. 1, профиль лепестковых диаграмм для Fe(III) отличается от профилей Fe(II) и их

суммарных смесей, что дает возможность определения как общего железа, так и отдельных его форм.

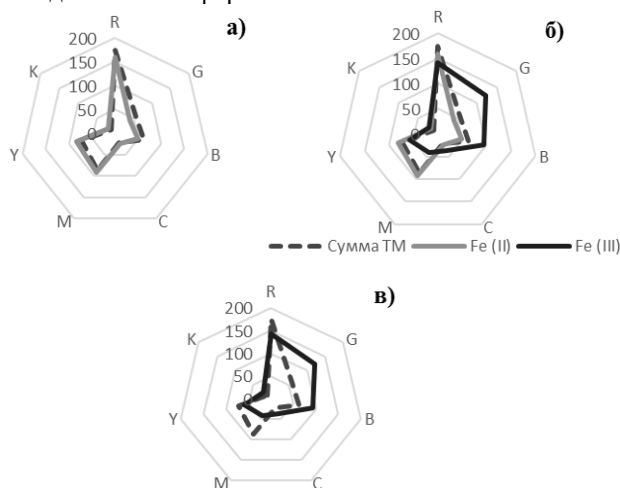


Рис. 1. Профили лепестковых диаграмм: $c(\text{Me}^{n+}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\text{pH}=5$; а) система 2,2-дипиридил – Fe (II), ($\Sigma \text{Fe(II)}$, Fe (III)) – ДДС; б) система 2,2-дипиридил – Fe (III), ($\Sigma \text{Fe(II)}$, Fe (III)) – ДДС; в) система 2,2-дипиридил – Fe (II), Fe (III), ($\Sigma \text{Fe(II)}$, Fe (III)) – ДДС;

Разработаны соответствующие тест-методики определения Fe(II), Fe(III) и их суммы. Диапазон определяемых содержаний составил 1,0 – 100 мг/л, что не позволяет определять суммарное содержание железа на уровне долей ПДК. Поэтому предложенный в работе подход целесообразно применить как для качественной идентификации ионов металлов в анализируемых смесях, так и для количественной оценки их содержания с построением зависимостей в координатах площадь (S), периметр (P) соответствующей лепестковой диаграммы – концентрация аналита.

Литература

- [1] СанПИН 2.1.4. 1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М.: Минздрав России. 2002. 104 с.
- [2] Амелин В.Г. Тест-определение железа (II, III) с использованием индикаторных бумаг. Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 9. С. 991.
- [3] Островская В.М., Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Пантелеймонов А.В., Холин Ю.В. Тест-метод определения суммы металлов реактивной индикаторной бумагой и его метрологические характеристики. Журн. аналит. химии. 2004. Т.59. №10. С.1101.
- [4] Маракаева А.В., Косырева И.В. Тест-определение суммы тяжелых металлов. Перспективы науки – 2017. 2017. С.364-368.

ПРИМЕНЕНИЕ СЕНСОРОВ С РАЗЛИЧНЫМ ПОКРЫТИЕМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПИЩЕВОГО КРАСИТЕЛЯ E133 В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ

Стрелкова К.В., Варыгина О.В., Чернова Р.К.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

E-mail: varigini@mail.ru

В последние годы область распространения и использования химических сенсоров значительно увеличилась. Ужесточение экологических норм и новые технологии требуют высокочувствительных приборов с быстрым откликом, высокой селективностью и стабильностью работы. На данный момент развитие сенсорной техники занимает одно из передовых мест в науке, так как дает возможность проводить качественный мониторинг широкого спектра действия.

Мониторинг качества пищевых продуктов является одним из важнейших аспектов. Известны различные химические сенсоры для контроля пищевой промышленности и биотехнологических процессов. Описаны и апробированы биосенсоры в напитках, при контроле патогенных микроорганизмов, а также аминокислот и сахаридов.

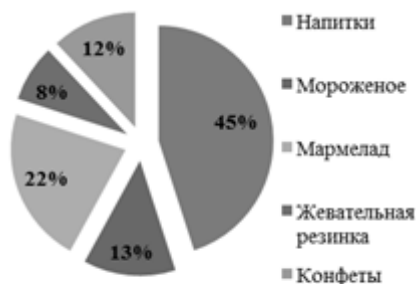


Рисунок 1. Спектр пищевых продуктов, содержащих в составе краситель E133

В настоящее время перспективным методом является создание сенсоров для экспрессного мониторинга СПК в пищевой продукции, так как спектр продуктов, включающих в свой состав краситель E133, с каждым годом все увеличивается (рис.1). Сенсоров на пищевые красители разработано крайне мало. В том числе для красителя E133 сенсоры в литературе не описаны.

Цель работы: создание и изучение электроаналитических характеристик твердоконтактных сенсоров с различным мембранным покрытием и их применение на практике.

Надежность химического сенсора определяется суммой всех электроаналитических характеристик. К ним относятся: диапазон линейности, предел обнаружения, время отклика, селективность, стабильность, дрейф потенциала, срок службы.

Существует два метода получения твердоконтактных сенсоров: нанесенного покрытия (I) и наклеенной пленки (II). Нами были получены и апробированы оба типа методов.

Метод I. Рабочую поверхность графита предварительно полировали наждачной бумагой. Готовый электрод погружали в раствор жидкой мембраны (15.3%, ПВХ, 83.7%, ДБФ, 0.5% ионофора) и оставляли затем на воздухе сушиться в течение суток, операцию повторяли 5 раз. Толщина образовавшейся мембраны составляла 0.5 мм.

Метод II. К тщательно отшлифованному торцу графитового стержня приклеивали ионоселективный мембранный диск (24.8% ПВХ, 74.7% ДБФ, 0.5% ионофора). Клей получали растворением 0.25 г поливинилхлорида и 0.5 г дибутилфталата в 5 см³ циклогексана.

После высыхания электроды кондиционировали в течение 24 часов в $1 \cdot 10^{-2}$ М растворе красителя. Потенциометрические измерения с использованием приготовленного рабочего электрода проводились с хлорсеребряным электродом сравнения ЭВМ-1МЗ.

Электрохимическая ячейка измерения представлена в следующем виде:



ЭДС цепи измеряли на иономере рХ-150МП (погрешность измерения ± 1 мВ) при температуре $24 \pm 1^\circ\text{C}$ и ионной силе раствора $\mu = 0.1$. Электроаналитические характеристики полученных электродов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные электроаналитические характеристики электродов, используемых в работе

Метод	S, мВ/рС	Рабочий диапазон концентраций	Время отклика, мин	Стабильность	Дрейф мВ/сут	Срок службы, дни
I	16.3	$1.0 \cdot 10^{-5} - 1.0 \cdot 10^{-2}$	4	pH=4-9, T, ^o C=15-60	5	14
II	17.6	$1.0 \cdot 10^{-6} - 1.0 \cdot 10^{-2}$	2	pH=4-9, T, ^o C=15-60	2	30

Электрод, полученный методом II, имеет преимущества, такие как быстрое время отклика, допустимый дрейф потенциала, большой диапазон линейности и стабильный срок службы в течение месяца, что упрощает проведение анализа и сводит погрешность прямой потенциометрии к минимуму.

Метод потенциометрического определения с полученным сенсором апробирован нами при определении красителя E133 в напитках, жевательном мармеладе и пасхальном наборе.

Потенциометрическое определение с полученным электродом проводили следующим образом: напиток при необходимости дегазировали, отбирали 25 см³ пробы, помещали в стакан, объемом 50 см³; мармелад взвешивали на лабораторных весах ((5.00±0.01)г.), помещали в стакан, с дистиллированной водой и нагревали на водяной бане до полного растворения, включали магнитную мешалку и непосредственно проводили измерение потенциала. Определение содержания E133 проводили по градуировочной характеристике, полученные значения приведены в таблице 2. ОДК (10-100 мг/кг) не превышено.

Таблица 2. Проверка правильности определения красителя E133 (n=3, P=0.95; tтабл=2.8 Fтабл=19).

Анализируемый объект	Найдено, мг/л		t _{эксп}	F _{эксп}
	Потенциометрический метод	Мицеллярно-экстракционно-фотометрический метод		
	$\bar{X} \pm \Delta X$, мг/л	$\bar{X} \pm \Delta X$, мг/л		
Энергетический напиток «Powerade»	4.8±1.1	4.2±0.7	2.0	2.1
Энергетический напиток «Energy to GO Ice»	4.2±0.8	4.4±0.5	0.6	3.1
Энергетический напиток «Vigor»	1.1±0.3	0.9±0.2	2.1	2.9
Пасхальный набор «Перцов»	48.2±4.2	49.4±3.3	0.9	1.6
Жевательный мармелад «Дельфины»	1.2±0.9	1.0±0.2	1.3	16
Жевательный мармелад «Зайчики»	9.0±2.5	7.5±2.4	1.8	1.0

Выводы: преимущество метода потенциометрического определения красителя E133 с полученным ион-селективным электродом состоит в том, что возможно: непосредственное его определение в мутных, окрашенных средах, суспензиях, эмульсиях, полученных при обработке пищевых матриц водой; проведение экспрессного анализа; низкий предел обнаружения (<10⁻⁵ М) и достаточная селективность.

ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ОПТИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ И ТЕСТ-СРЕДСТВА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЬ(II)

Сулайман А.Т.С. (Ирак), Юрова Н.С., Русанова Т.Ю.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: abbasaltaee1973@gmail.com

Загрязнение тяжелыми металлами – серьезная экологическая проблема. Одним из наиболее опасных тяжелых металлов является свинец, который оказывает разрушительное действие на организм человека. В России и других странах введены нормативы на содержание свинца в объектах окружающей среды и пищевых продуктах. Традиционные методы определения свинца, такие как атомная спектроскопия, фотометрия, вольтамперометрия предполагают наличие дорогостоящего оборудования и профессионального персонала. Поэтому актуальным является разработка портативных сенсоров для определения свинца, одним из основных элементов которого является химически чувствительный слой. Такой слой может быть получен введением фотометрического реагента в различные матрицы. Целью данной работы явилась разработка чувствительных сенсорных элементов для определения свинца на основе различных полимерных материалов, содержащих дитизон и сульфарсазен. Эти реагенты образуют с ионами свинца комплексы, меняя окраску с зеленого на красный в случае дитизона и с желтого на красный в случае сульфарсазена.

В качестве полимерных материалов использовали:

- нановолокна на основе полиакрилонитрила, полученные методом формования,
- полимерные пленки на основе поливинилхлорида, триацетатцеллюлозы, хитозана и полиуретана,
- фильтровальную бумагу.

Аналитический сигнал сенсорного элемента может регистрироваться визуально (тест-системы), с использованием спектров поглощения (в случае прозрачных матриц) или спектров диффузного отражения.

В случае метода электроформования реагенты вносили в раствор до получения волокна. В случае дитизона отклик на ионы свинца не наблюдался, в то время как сульфарсазен менял свою окраску. При этом

наблюдается линейная зависимость параметров цветности R/B от концентрации свинца (рис.1).

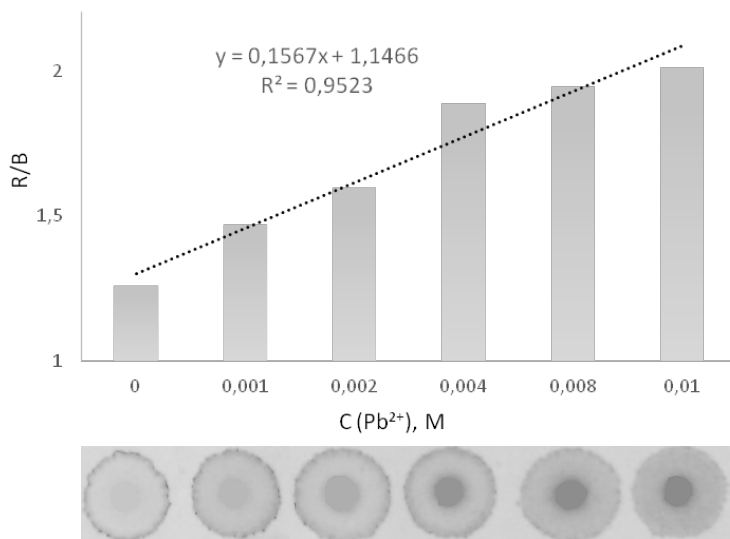


Рис. 1. Зависимость отношения параметров цветности R/B от концентрации свинца для волокон на основе полиакрилонитрила с сульфарсазеном.

Полимерные пленки на основе триацетатцеллюлозы и хитозана получали в чашках Петри путем испарения растворителя. Реагенты вносили как до получения пленки, так и после. В первом случае не наблюдалось иммобилизации реагента, а во втором отсутствовал отклик на ионы свинца.

Для получения пленок полиуретана и поливинилхлорида раствор полимера, реагента и пластификатора (в случае поливинилхлорида) наносили на стеклянные подложки или в ячейки платы для иммуноферментного анализа и высушивали. Отклик наблюдался только для пленок на основе полиуретана, содержащих сульфарсазен.

Также получали тест-полоски на основе фильтровальной бумаги, обработанной раствором полиакрилонитрила с реагентами. В случае тест-систем на основе сульфарсазена окраска в присутствие ионов свинца менялась незначительно. В случае дитизона зеленая окраска менялась на красную. При этом была выбрана концентрация реагента, при которой отклик был наиболее чувствительным и рН среды.

Сигнал тест-систем обрабатывали количественно с использованием фотоаппарата и параметров RGB и спектров диффузного отражения. На рис. 2 представлены примеры градуировочных зависимостей параметров цветности от концентрации свинца

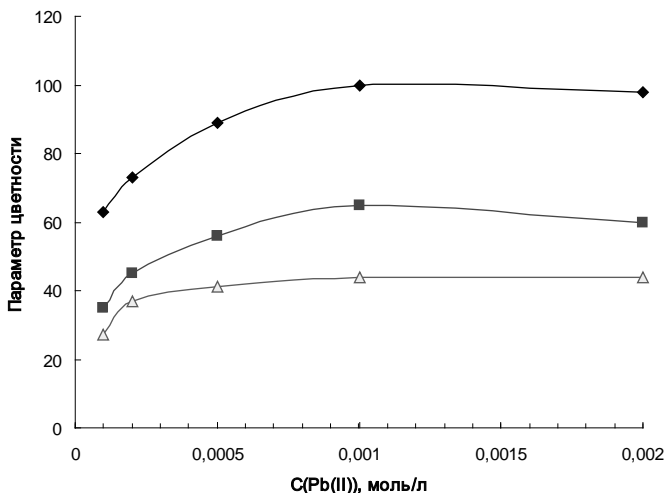


Рис. 2. Примеры градуировочных зависимостей параметров цветности от концентрации свинца для тест-систем на основе фильтровальной бумаги, обработанной полиакрилонитрилом и дитизином.

Таким образом, полученные тест-системы на основе фильтровальной бумаги, обработанной полиакрилонитрилом и дитизином, позволяют определять Pb(II) в диапазоне 10^{-5} – 10^{-3} М.

Показана перспективность дальнейшего применения пленок на основе полиуретана с сульфарсазеном для создания чувствительных элементов оптического сенсора.

Литература

1. Hill M.K. Understanding Environmental Pollution. Cambridge University Press, UK, 2004. 425 p.
2. McDonagh C., Burke C.S. and MacCraith B.D. Optical chemical sensors // Chem Rev. 2008. Vol. 108. P. 400-422.
3. Сульфарсазен [Электронный ресурс] – URL: <http://www.ormet.ru/info.php?id=0407051>
4. Иванчев Г. Дитизон и его применение. М.: Изд. Ин. Лит., 1961. 450 с.

МИЦЕЛЛЯРНО-ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ α - и β -НАФТОЛОВ

Такштайтова Э.И., Косырева И. В., Доронин С. Ю.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»

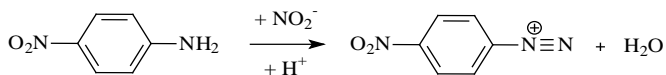
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

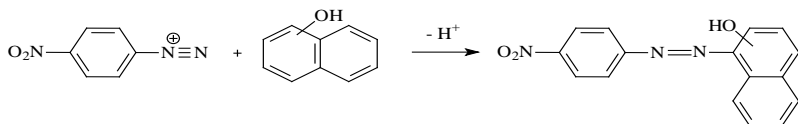
E-mail: i_kosyрева@mail.ru

Нафтолы широко применяются в медицине, для изготовления лекарственных препаратов (фунгициды, дезинфицирующие и антисептические препараты). В косметике они используются для получения стойких красок для волос (бордовые и фиолетовые тона). Актуальна разработка простых и экспрессных, с одной стороны, и чувствительных, с другой, методик определения наиболее часто применяемых α - и β -нафтолов. Близкие свойства этих аналитов не позволяют спектрофотометрически определять их индивидуальное содержание в смесях, что также является актуальной как аналитической, так и технологической задачей.

В последнее время для разработки методик экспрессного и тест-определения различных аналитов, в том числе и токсикантов, к которым относятся и представители ароматических спиртов – α - и β -нафтолы (ПДК_{с.с.} = 0,003 мг/м³) все чаще применяются приемы обработки цифровых изображений (фотоаппараты, настольные сканеры), полученных непосредственно с тест-средств. Цифровые данные дают возможность получения аналитических сигналов в виде соответствующих параметров цвета, например, интенсивностей R, G, B-каналов и др. Такой подход для количественного определения веществ различной природы не требует применения специальных оптических приборов, достаточна обработка цифрового сигнала при помощи графических редакторов (Adobe Photoshop).[1]

Нами предложен тест-метод раздельного и суммарного определения α - и β -нафтолов, основанный на реакции диазотирования 4-нитроанилина и последующего азосочетания с аналитами в среде неионного ПАВ – оксиэтилированного алкилфенола Тритона X-100:





Приведены результаты цветотрического определения α - и β -нафтолов в водных средах после предварительного их «cloud point» (CP) концентрирования в мицеллярную фазу Тритона X-100. Для этого необходимую часть цветного изображения усредняли, применяя графический редактор Adobe PhotoShop CS8, до одного пикселя с помощью фильтра «пикселизация». После усреднения цвета, у полученного изображения определяли яркость цветовых параметров R, G, B. По полученным параметрам строили градуировочные зависимости яркости цветового канала от логарифма концентрации α - и β -нафтолов.

В настоящее время цифровые технологии стали часто применяться в аналитических целях [2]. При таком подходе сигналом является визуальный эффект, который регистрируется при помощи различной фото-техники. Так, нами для исследованных систем проводили математическую обработку цифровых изображений окрашенных мицеллярно-насыщенных фаз ПАВ с построением лепестковых диаграмм (ЛД) в координатах: параметр цветности – ρc (нафтола). При этом для каждого из исследуемых аналитов удается получить индивидуальный профиль соответствующих ЛД.

Для количественной оценки содержания нафтолов применяли как отдельные цветотрические (R, G, B), так и геометрические (площадь, S), периметр, P)) параметры полученных ЛД (рис. 1, рис. 2).

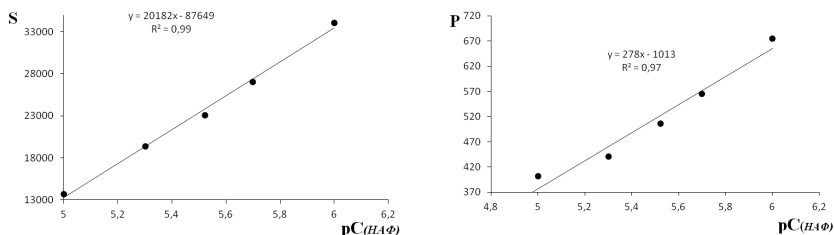


Рисунок 1 – Зависимость площади (S) и периметра (P) от $\lg c$ (α -нафтола).

Градуировочные зависимости в координатах $S(P) - \rho c$ линейны в интервале концентраций нафтолов $5 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-4}$ М, что не приводит к изменению диапазона определяемых содержаний, однако позволяют уменьшить погрешность определения вследствие увеличения

коэффициента регрессии r^2 соответствующих градуировочных зависимостей до 0,999.

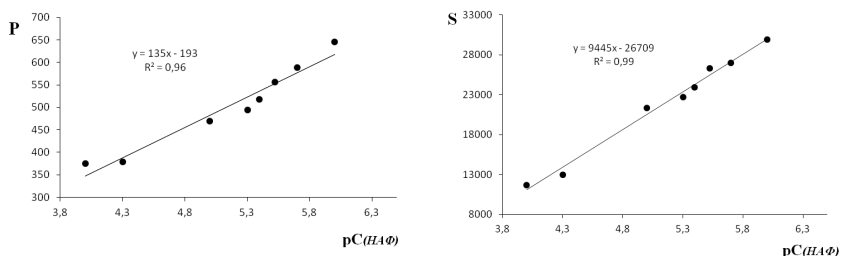


Рисунок 2 – Зависимость площади(S) и периметра(P) от $\lg c(\beta$ -нафтола).

Для эффективного концентрирования азосоединений - продуктов взаимодействия *n*-нитрофенилдиазония с α - и β -нафтолами предложена система: *n*-НА – NO_2^- – Тритон X-100 – NaOH – этанол. Установлены оптимальные условия: 4-НА ($5 \cdot 10^{-3}$ М) – NO_2^- ($5 \cdot 10^{-3}$ М) – Тритон X-100 (15%) – NaOH (2,2 – 2,8 М) – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (7 %).

Разработаны методики визуально-колориметрического (НГОС = $5 \cdot 10^{-7}$ М), цветометрического (α -нафтол (канал R): $y = 37,6x - 143$, $R^2 = 0,99$; β -нафтол (канал В): $y = 49,6x - 185$, $R^2 = 0,98$; НГОС = $5 \cdot 10^{-7}$ М)

Для оценки правильности полученных результатов проведено спектрофотометрическое исследование указанных систем, и построены линейные зависимости в координатах А - с: *n*-нитроанилин – NO_2^- - нафтол – Тритон X-100 – NaOH– этанол (α -нафтол ($\lambda_{\text{макс}} = 556$ нм.): $y = 0,06x + 0,20$, $R^2 = 0,98$; β -нафтол ($\lambda_{\text{макс}} = 610$ нм): $y = 0,14x + 0,20$, $R^2 = 0,98$. ДОС= $5 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ М).

Построены соответствующие профили лепестковых диаграмм и получены зависимости их площади и периметра от концентрации нафтолов (α -нафтол: периметр - $y = 278x - 1013$, $R^2 = 0,97$; площадь - $y = 20182x - 87649$, $R^2 = 0,99$; β -нафтол: периметр - $y = 135x - 193$, $R^2 = 0,96$; площадь - $y = 9445x - 26709$, $R^2 = 0,99$). Последние зависимости позволяют определять как индивидуально α - и β -нафтолы, так и суммарно в их смесях на уровне долей ПДК.

Литература

1. Доронин С.Ю., Чернова Р.К. Мицеллярная экстракция поверхностно-активными веществами - как способ концентрирования органических соединений. Бутлеровские сообщения. 2014. Т.40. №10. С.94-102.
2. Жестовская Е.С., Доронин С.Ю. Мицеллярная экстракция в «точке помутнения» - как способ концентрирования фенолов. Бутлеровские сообщения. 2016. Т.45. №2. С.66-81.

**Секция
ФИЗИКОХИМИЯ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

ПРОВЕДЕНИЕ РЕАКЦИИ ВЫСАЛИВАНИЯ ХИТОЗАНА В УСЛОВИЯХ ВСТРЕЧНОЙ ДИФФУЗИИ КОМПОНЕНТОВ

Бабичева Т.С., Гегель Н.О., Шиповская А.Б.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: tatyana.babicheva.1993@mail.ru

Микротрубки хитозана (ХТЗ) – полые цилиндрические структуры с толщиной стенок в микронном диапазоне – имеют перспективы в создании аналогов тканей человека [1]. В работах [1, 2] описаны особенности протекания межфазной реакции полимераналогичного превращения полисоль→полиоснование в процессе формирования стенки микротрубок ХТЗ, методом сканирующей электронной микроскопии визуализирована их слоистая структура. Высказано предположение, что такая структура формируется по механизму феномена Лизеганга– периодического возникновения пространственно-разделенных структур твердой фазы при встречной диффузии реагентов в высоковязкой среде [3, 4].

Для подтверждения возможности поэтапного протекания химической реакции высаливания в настоящей работе проведен эксперимент, моделирующий, с одной стороны, процесс формирования микротрубок ХТЗ, а с другой – образование пространственно-разделенных структур. Однако проведение пространственно-периодической реакции в случае ХТЗ отличалось от классического процесса периодического образования новой фазы в среде загустителя (желатины, агар-агара) тем, что функцию высоковязкой среды выполнял не химически инертный загуститель, а один из реагирующих компонентов, а именно полисоль ХТЗ.

Использовали 4 мас.% раствор ХТЗ в 1.5%-ной гликолевой кислоте, при формировании из которого получались микротрубки с наилучшими физико-химическими параметрами [1]. Полимер в данном растворе находился в солевой форме гликолята ХТЗ. Для проведения реакции полимераналогичного превращения (высаливания) выбран 5%-ный водный раствор NaOH. Для визуализации протекания химической реакции NaOH подкрашивали E105 – инертным, по отношению к ХТЗ, красителем. Наблюдение образующихся структур проводили на поляризационном микроскопе ЛабоПол-2 (РФ) при увеличении в 10 раз. Фотографии получены с помощью USB камеры DMC 300 (3 Мрх) (Китай) и камеры SonyXperiaJ (st26i) (Япония).

Модельный эксперимент проводили следующим образом: в чашку Петри наливали слой раствора гликолята ХТЗ высотой 3 мм, в центральную часть поверхности которого наносили раствор NaOH с E105 и оставляли на 7-8 часов. По мере протекания реакции полимераналогичного превращения полисоль→полиоснование ХТЗ, визуально наблюдался фазовый переход исходной жидкой системы в твердообразную пленочную структуру (рис.).

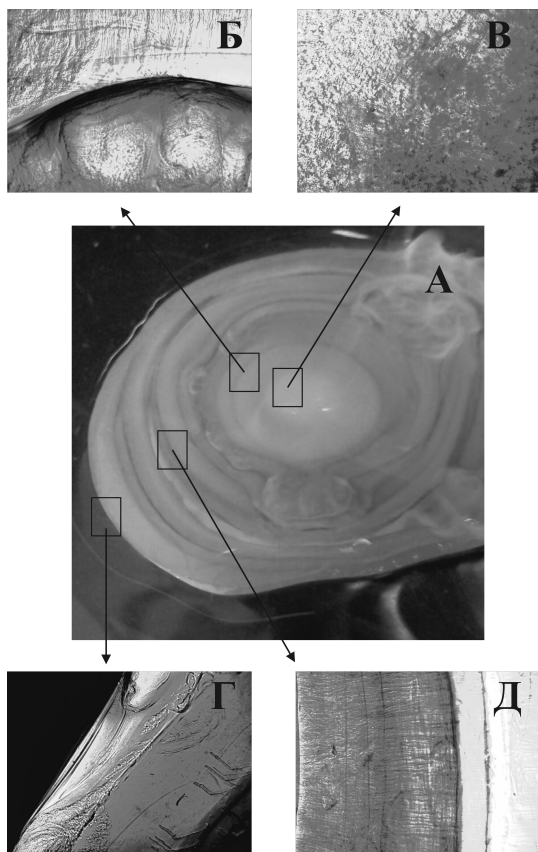


Рис. Фотографии: (а) – твердообразной пленочной структуры, полученной в результате реакции полимераналогичного превращения полисоль→полиоснование ХТЗ в условиях встречной диффузии компонентов; (б–д) – различные участки пленочной структуры (а) при увеличении в 10 раз.

На фотографиях, представленных на рис., отчетливо видны чередующиеся темные и светлые полосы кольцевой формы, сформированные в пленочной структуре в процессе протекания химической реакции высаливания. Радиально-периодические структуры формируются перпендикулярно фронту диффузии гидроксид ионов от центра к периферии плоской поверхности раствора гликолята ХТЗ. Можно предположить, что эти радиально-периодические структуры являются результатом пространственного распределения продуктов реакции полимераналогичного превращения полисоль→полиоснование при встречной диффузии реагентов и, соответственно, поэтапного фазового разделения.

Предположительный механизм формирования радиально-периодических структур представляется следующим. В первоначально однородном растворе гликолята ХТЗ устанавливается периодическое в пространстве и стационарное во времени распределение концентраций щелочи. Взаимодействие между различными областями системы гликолят ХТЗ + NaOH осуществляется за счет диффузии медленнее, чем протекает химическая реакция, т.е. не выполняется условие идеального перемешивания. Поскольку реакция высаливания ХТЗ сопровождается образованием новой фазы (водонерастворимого полиоснования), одной из причин возникновения пространственно-временной периодичности может явиться периодически изменяющаяся во времени скорость реакции полимераналогичного превращения. Это приводит к пространственно-периодическому взаимодействию протонированных аминогрупп ($-\text{NH}_3^+$) отдельных сегментов макромолекул с противоионами (OH^-) и сопровождается формированием радиально-периодических структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00953).

Список литературы

1. Гегель Н.О., Бабичева Т.С., Шиповская А.Б. Особенности получения микротрубокхитозана межфазной реакцией полимераналогичного превращения // Бутлеровск. сообщения. 2015. Т.41. №3. С.44-53.
2. Gegel N., Babicheva T., Shipovskaya A. Morphology of chitosan-based hollow cylindrical materials with a layered structure // BioNanoScience. 2017. P.1-7. DOI 10.1007/s12668-017-0415-1.
3. Droz M. Recent theoretical developments on the formation of Liesegang patterns // J. Stat. Physics. 2000. Vol.101. No.1-2. P.509-519.
4. Скоробогатов Г.А., Каменский А.В. Модель формирования колец Лигезанга в условиях стимулированного осаждения // Журн. физич. хим. 2006. №5. С.826-838.

КРИВЫЕ ТЕЧЕНИЯ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ХИТОЗАНА С PLURONIC F-127

Беляева А.А., Гегель Н.О., Шиповская А.Б.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

E-mail: miss-n-belyaeva@yandex.ru

Одной из интересных в фазовом поведении является система хитозан – Pluronic, образующая в определенных условиях термочувствительные гидрогели. Такие гидрогели могут быть использованы в биомедицинских приложениях в качестве потенциальных носителей биологически активных веществ, термочувствительных матриц для тераностики и т.п. [1, 2]. В связи с этим актуально исследование влияния соотношения этих двух полимеров в системе на условия формирования формоустойчивых гидрогелей. Одним из информативных методов оценки фазового состояния полимерной системы при переходе раствор–гидрогель является реологический метод.

Цель работы – получение кривых течения водных растворов смеси хитозана с Pluronic F-127 в широком диапазоне составов и температур.

Для исследования выбран промышленный образец хитозана (ХТЗ) с молекулярной массой 38 кДа, степенью деацетилирования 79.8 мольн.% (ЗАО “Биопрогресс”, РФ). В качестве гелеобразующего агента использовали Pluronic F-127 (PI F-127, Sigma-Aldrich, США). Исходные водные растворы ХТЗ концентрации $C = 3$ мас.% готовили растворением навески порошка полимера при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении в течение 1 сут. Водные растворы PI F-127 концентрации $C = 25$ мас.% готовили при $T = 4^\circ\text{C}$, поскольку данная система характеризуется нижней критической температурой растворения [3]. Концентрация исходного раствора PI F-127 выбрана исходя из фазовой диаграммы, согласно которой при $T > 20^\circ\text{C}$ данный полимер образует гель [4]. Водные растворы смеси ХТЗ : PI F-127 готовили смешением исходных растворов в объемном соотношении 70:30, 50:50 и 30:70.

Кривые течения ($\lg\eta = f(\lg\tau)$) свежеприготовленных растворов снимали на ротационном вискозиметре Rheotest RN-4.1 (Германия) с рабочим узлом «цилиндр-цилиндр» (внутренний цилиндр H_1) при $T = 4, 25$ и 37°C . Термостатирование всех систем проводили в течение 30 мин. Из полученных кривых $\lg\eta = f(\lg\tau)$ находили наибольшую

ньютоновскую вязкость (η_{\max}) и строили зависимость η_{\max} от содержания PI F-127 в смеси.

Реограммы вязкости $\lg \eta - \lg \tau$ исследуемых смесевых систем при разных температурах приведены на рисунке 1.

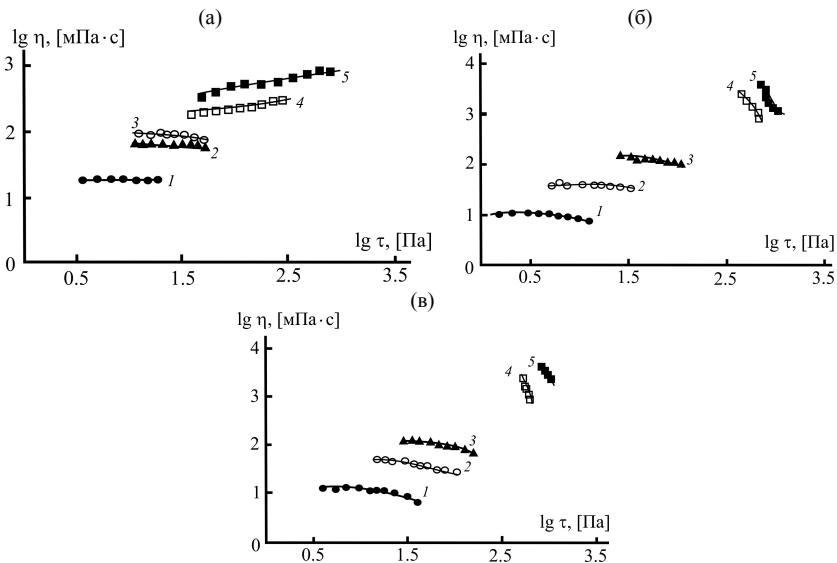


Рис.1. Кривые течения 3 мас.% водного раствора ХТЗ (1), 25 мас.% водного раствора PI F-127 (5) и смесей ХТЗ : PI F-127, полученных смешением исходных растворов в объемном соотношении 70:30 (2), 50:50 (3), 30:70 (4) при 4 (а), 25 (б) и 37°C (в).

Как видно из рисунка, кривые течения исходного раствора ХТЗ и его смесей с PI F-127 до 50 об.% при всех температурах описываются классическими для растворов полимеров зависимостями $\lg \eta = f(\lg \tau)$ с областями наибольшей ньютоновской и структурной вязкости (рис. 1 а-в; кривые 1-3). С увеличением содержания PI F-127 до 70 об.% смесевая система ХТЗ : PI F-127 при $T = 4^\circ\text{C}$, как и исходный раствор PI F-127, ведет себя как дилатантная жидкость (рис. 1 а, кривые 4, 5). С повышением температуры до 25 и 37°C и смесь ХТЗ : PI F-127 = 30:70, и раствор плуроника, характеризуются кривыми течения структурированных композиций с пределом текучести (рис. 1 б, в; кривые 4, 5).

Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости η_{\max} от содержания PI F-127 в смесевой системе представлены на рис. 2.

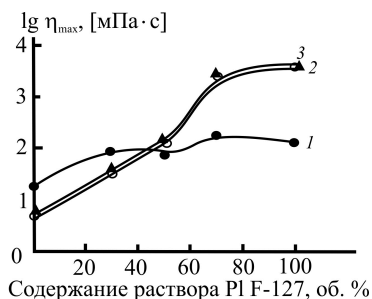


Рис. 2. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости водных растворов смесей ХТЗ : PI F-127 от содержания PI F-127 при 4 (1), 25 (2) и 37°С (3).

Видно, что с увеличением содержания PI F-127 вязкость смесевых растворов повышается при всех температурах (рис. 2). Наиболее отчетливо эффект увеличения η_{\max} наблюдается при $T = 25$ и 37°C (кривые 2 и 3).

На основании проведенных исследований для визуальной оценки фазового перехода раствор гидрогель выбрана смесевая система ХТЗ : PI F-127 в соотношении компонентов 30:70. Как и следовало ожидать данная смесь при $T = 4^\circ\text{C}$ представляет собой жидкость, а при $T = 37^\circ\text{C}$ в течение 1-2 минут претерпевает переход в формоустойчивый гидрогель (рис. 3). При этом переход раствор–гидрогель является термически обратимым.

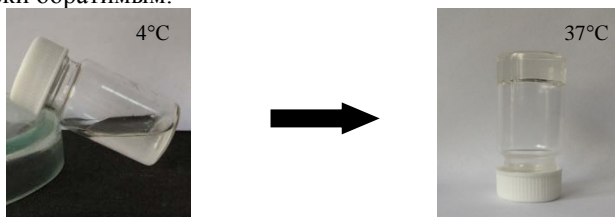


Рис. 3. Фотографии фазового состояния смеси ХТЗ : PI F-127 = 30:70 при 4 и 37°С.

Таким образом, проведенные исследования реологических свойств смесей ХТЗ с PI F-127 позволили определить соотношение компонентов, при котором в условиях повышения температуры до 37°C образуется термочувствительный гидрогель.

Список литературы

- [1] Karavasili C., Fatouros D.G. Smart materials: In situ gel-forming systems for nasal delivery // Drug discovery today. 2016. Vol. 21. No 1. P. 157-166.
- [2] Park K.M., Lee S.Y., Joung Y.K., et. all. Thermosensitive chitosan–Pluronic hydrogel as an injectable cell delivery carrier for cartilage regeneration // Acta biomater. 2009. Vol. 5. No 6. P. 1956-1965.
- [3] Karlstrom G. A new model for upper and lower critical solution temperatures in poly(ethylene oxide) solution // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 89. P. 4962-4964.
- [4] Holmgren J. Gelation Properties of Thermosensitive hydrogels. Research project of young scientists. Royal Institute of Technology. 2013. 14 p.

ОПТИМИЗАЦИЯ СОДЕРЖАНИЯ КРАХМАЛА В РЕЦЕПТУРЕ «ХОЛОДНОГО ФАРФОРА»

Васильева Д.Н., Шмаков С.Л.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: vasilieva.daria2011@yandex.ru

Художественное творчество является важным фактором развития личности, её задатков и способностей (включая студентов вузов). Одним из его видов является лепка фигурок в домашних условиях, аналог детской лепки из пластилина. Специально предназначенный для этого коммерческий материал «полимерная глина» дорогостоящ для массового использования, и его не всегда можно достать вне больших городов. Поэтому широкое применение нашёл самодельный материал на основе крахмала «холодный фарфор» [1, 2], изобретённый в Аргентине в начале XX века. Он состоит из экологически чистых компонентов (крахмал [3, 4], водная дисперсия поливинилацетата, глицерин, вазелин, лимонная кислота, косметический крем), которые легко купить, это самый доступный, дешёвый и безвредный материал для домашней лепки. «Холодный фарфор» — очень приятная на ощупь масса с гладкой однородной текстурой, пластичная и удобная в использовании. Он быстро завоевал популярность среди любителей лепки. Работать с этой смесью могут и взрослые, и дети. В отличие от пластилина «холодный фарфор» на воздухе становится твёрдым — это также является одним из его достоинств.

Существует множество публикаций о «холодном фарфоре». В основном это неупорядоченные электронные ресурсы, в которых состав смеси подбирается интуитивно.

Цель настоящей работы – подобрать доброкачественный состав «холодного фарфора», оптимизируя содержание основного высокомолекулярного компонента — крахмала.

Глицерин, вазелин, водную дисперсию ПВА, кукурузный крахмал, лимонную кислоту и косметический крем приобретали в общедоступных источниках (необходимое условие). Для приготовления композиции использовали:

- мерные цилиндры на 10 и 150 мл;
- аналитические весы;

- материальная склянка объёмом 500 мл;
- термостойкая ёмкость объёмом 500 мл;
- микроволновая печь мощностью 800Вт.

Ход работы: в материальную склянку поочередно добавляли заранее отмеренные количества компонентов смеси и тщательно перемешивали до образования однородной массы. Смесь переносили в термостойкую ёмкость и ставили в микроволновую печь на 30 сек. Затем извлекали и тщательно перемешивали. Ставили ещё два раза по 30 сек, каждый раз перемешивая. Отмечали, что масса с каждым разом становилась более густой. Далее ставили в печь на 15 сек, перемешивая. Повторяли эту процедуру до образования единого упругого комка, который затем переносили на смазанную кремом поверхность и тщательно переминали до однородной консистенции.

Было изготовлено 5 образцов «холодного фарфора» с различным массовым содержанием крахмала (таблица).

Таблица 1. Состав приготовленных образцов

№ образца	1	2	3	4	5
Крахмал кукурузный, г	100 (42,6%)	75 (35,7%)	65 (32,5%)	60 (30,8%)	50 (27,0%)
Глицерин, мл	15 (6,4%)	15 (7,1%)	15 (7,5%)	15 (7,7%)	15 (8,1%)
Вазелин, г	10 (4,3%)	10 (4,8%)	10 (5,0%)	10 (5,1%)	10 (5,4%)
Лимонная кислота, г	5 (2,1%)	5 (2,4%)	5 (2,5%)	5 (2,6%)	5 (2,7%)
Водная дисперсия ПВА, мл	100 (42,6%)	100 (47,6%)	100 (50,0%)	100 (51,3%)	100 (54,1%)
Крем «Nivea», г	5 (2,1%)	5 (2,4%)	5 (2,5%)	5 (2,6%)	5 (2,7%)



Рис. 1. Фрагмент авторской (Д.В.) лепнины из «холодного фарфора», образец № 2.

Перед лепкой изучали механические свойства полученных образцов — crack-устойчивость, органолептические свойства. Наиболее пластичными и лепкими оказались образцы 3, 4, 5, а самым crack-устойчивым оказался образец 4.

На рис. 1 показана фотография фрагмента авторской (Д.В.) лепнины из «холодного фарфора», образец № 2 (неоптимальный). Хорошо видно растрескивание ввиду усадки при затвердевании. Пролепить мелкие детали из такой массы не представляется возможным. Кроме того, растрескивание в тонких местах может привести к потере целостности лепного изделия.



Рис. 2. Фрагмент авторской (Д.В.) лепнины из «холодного фарфора», образец № 4.

На рис. 2 представлена фотография другого лепного изделия из образца № 4 (оптимального). Видимых дефектов не наблюдается, пролепливаются весьма тонкие пластинки и текстура. Свойства лепной массы позволили создать изделие с хорошо проработанными деталями.

На основе проделанной работы можно заключить, что оптимальное содержание крахмала в рецептуре «холодного фарфора» составляет ~31% (при одном и том же массовом соотношении остальных компонентов), допустим интервал 27–33%. Большие и меньшие закладки крахмала нецелесообразны.

Список литературы

1. https://en.wikipedia.org/wiki/Cold_porcelain
2. Евдокимова Э.Н., Писаренко О.П. Холодный фарфор: цветочные фантазии своими руками. – М: Суфлёр; Ростов н/Д: Феникс, 2013. 96 с.: ил.
3. Трегубов Н.Н., Жарова Е.Я., Жушман А.И., Сидорова Е.К. Технология крахмала и крахмалопродуктов / под ред. Н.Н. Трегубова. – 5-е изд., перераб. и доп. М.: Лёгкая и пищевая пром-сть, 1981. – 472 с.
4. Суворова А.И., Тюкова И.С., Труфанова Е.И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 494–502.

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ ХИТОЗАНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ *L*- И *D*-АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Горячева В.А., Шиповская А.Б.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: goryacheva_viktoria@mail.ru

Для создания препаратов медицинского и фармакологического назначения используют водорастворимые производные хитозана различной функциональности, например полисоли с неорганическими и органическими кислотами (HCl, CH₃COOH и др.). Для медико-биологического назначения перспективно использовать полисоли хитозана с фармакопейными кислотами, например, аскорбиновой (C₆H₈O₆). В работах многих исследователей изучаются свойства растворов хитозана в *L*-аскорбиновой кислоте, в то время как *D*-изомеру не уделяется должного внимания. Так, в работе [1] исследовалась ранозаживляющая активность гелей гидрохлорида хитозана (ХТЗ·HCl) с *L*- и *D*-изоформами аскорбиновой кислоты (*L*-АК, *D*-АК). В результате было установлено, что гели на основе ХТЗ·HCl и *D*-АК проявляют более высокую ранозаживляющую и антимикробную активность.

Целью данной работы явилась оценка теплоты растворения ХТЗ·HCl в водном растворе диастереомеров АК и их смеси при варьировании концентрации компонентов, сохраняя при этом мольное соотношение ХТЗ·HCl : АК = 1 : 1.

Исследовали водные растворы ХТЗ·HCl в *L*-АК, *D*-АК, а также в смеси диастереомеров *L*-АК + *D*-АК. Значения pH данных растворов, а также индивидуальных изомеров АК и их смеси приведены в таблицах 1 и 2.

Для их получения использовали ХТЗ·HCl со средневязкостной молекулярной массой 38 кДа, степенью деацетилирования (СД) ~80 мольн.% и влажностью *W* 4.3 % (Россия); *L*-АК х.ч. (ЗАО «ФП Мелиген», Россия); *D*-АК х.ч. («Acrosorganics», Китай); смесь диастереомеров *L*-АК + *D*-АК (ЗАО «Вектон», Россия) и дистиллированную воду.

Калориметрические измерения проводили на учебно-лабораторном комплексе «Химия», включающем модули «Универсальный контроллер» и «Термостат», теплоизолирующий вкладыш и термодатчик. Кислотный показатель определяли на автоматическом

титраторе Mettler ToledoG20.

Таблица 1

Значения pH водных растворов гидрохлорида хитозана в *L*-АК, *D*-АК и *L*-АК + *D*-АК

Кислота	Концентрация ХТЗ·НСl, мас.%		
	0.5	1.0	2.0
<i>L</i> -АК	3,30	3,17	3,08
<i>D</i> -АК	3,30	3,13	3,02
<i>L</i> -АК + <i>D</i> -АК	3,25	3,17	3,05

Таблица 2

Значения pH водных растворов диастереомеров АК и их смеси *L*-АК + *D*-АК

Кислота	Концентрация АК, мас.%		
	0.4	0.7	1.5
<i>L</i> -АК	3,21	3,03	2,85
<i>D</i> -АК	3,18	3,00	2,82
<i>L</i> -АК + <i>D</i> -АК	3,21	3,03	2,87

Массу навесок ХТЗ·НСl рассчитывали из расчета получения 0,5, 1,0 и 2,0 мас.% в 50 мл водных растворов АК (с учетом СД и *W* исходного полимера). Растворы кислот для калориметрических измерений были получены путем растворения навесок АК в воде ($m_{\text{H}_2\text{O}} = 50 - m_{\text{АК}} - m_{\text{ХТЗ}\cdot\text{НСл}}$) при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и отсутствии естественного освещения. Исследования тепловых эффектов проводили на калориметрической установке путем добавления твердых навесок ХТЗ·НСl к водным растворам АК в процессе работы калориметра при постоянном перемешивании содержимого калориметрической ячейки.

По результатам четырех параллельных экспериментов была построена зависимость теплоты растворения ΔH от концентрации (*C*) ХТЗ·НСl (рис.1).

Было отмечено, что растворы ХТЗ·НСl в АК одинаковых концентраций имеют близкие значения pH (см. табл.1). Также во всех рассмотренных случаях наблюдается одинаковая тенденция: при добавлении ХТЗ·НСl к раствору кислоты происходит выделение теплоты. При повышении концентрации ХТЗ·НСl и АК проявляется зависимость экстремального характера (рис. 1). Возможно, такое поведение является следствием различной степени протонирования полимерной молекулы. Например, в статье [2] была обнаружена экстремальная зависимость степени протонирования аминогрупп макромолекул хитозана в растворах уксусной кислоты. В этой работе варьировали молярное отношение кислота/ХТЗ. Исследователи отмечают, что максимальная степень протонирования проявляется при отношении равном 7, а также, что с увеличением концентрации хитозана в растворе степень его протонирования уменьшается.

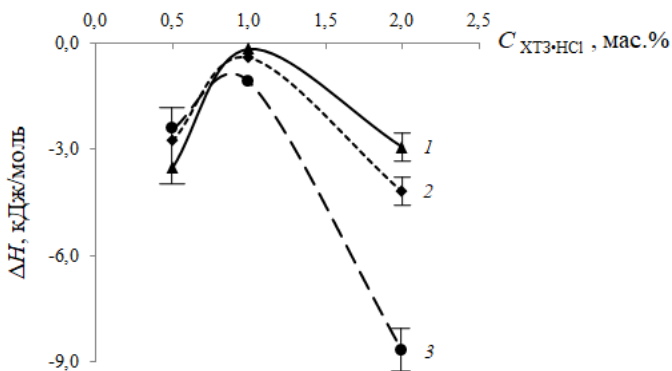


Рис. 1. Зависимость ΔH от концентрации $XT3 \cdot HCl$ в водном растворе D -АК (1), смеси изомеров L -АК+ D -АК 2) и L -АК (3).

Из рис. 1 видно, что теплота растворения $XT3 \cdot HCl$ в водном растворе L -АК выше, чем в водном растворе D -АК и смеси L -АК + D -АК. Таким образом, тенденция уменьшения теплоты растворения $XT3 \cdot HCl$ в водном растворе АК наблюдается в ряду L -АК \rightarrow L -АК + D -АК \rightarrow D -АК.

В ходе работы были определены теплоты растворения гидрохлорида хитозана в водном растворе аскорбиновой кислоты разных изомерных форм при варьировании концентрации компонентов. Во всех рассмотренных случаях при растворении $XT3 \cdot HCl$ происходит выделение небольшого количества теплоты. Обнаружена зависимость $\Delta H = f(C)$ экстремального характера. Высказано предположение, что разная концентрация кислоты может обеспечивать различную степень протонирования полимера.

Литература

1. Аль Зубейди Адавия Ф.А., Малинкина О.Н., Зудина И.В. et al Оценка ранозаживляющей активности L - и D -изоформ аскорбиновой кислоты и их солей с хитозаном на модели ожоговой раны у крыс // Современные проблемы науки и образования. Раздел: Медицинские науки. 2016. № 6. С. 236.

2. Кузина Л.Г., Мурзагильдина А.С., Чернова В.В., Кулиш Е.И. Влияние степени протонирования хитозана на некоторые его свойства // Вестник БашГУ. 2012. № 2. С. 902-905.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОРЕЛЬЕФА КРЕМНИЙХИТОЗАНСОДЕРЖАЩИХ ГЛИЦЕРОГИДРОГЕЛЕЙ И ИХ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

**Журавлева Ю.Ю., Браташов Д.Н., Малинкина О.Н.,
Шиповская А.Б.**

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: Zhuravleva11.03@mail.ru

Биосовместимые кремнийхитозансодержащие глицерогидрогели являются перспективными материалами для применения в медицине и фармакологии [1, 2]. Одним из важнейших факторов, определяющим свойства глицерогидрогелевых материалов (повязок, пластин и т.п.), является рельеф поверхности. Например, масштаб шероховатости поверхности определяет адгезию и пролиферацию клеток, а также ответственен за проявление дермо- и мукоадгезивных свойств. Кроме того, ксерогели (твердая фаза), полученные из соответствующих гидрогелей, благодаря своей высокой прочности и пористости могут применяться в качестве биоадгезивных тканеинженерных конструкций для восстановления костной и хрящевой ткани.

В настоящее время наиболее перспективными методами анализа микрорельефа поверхности являются атомно-силовая (АСМ) и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Для исследования поверхности гидрогелей используют АСМ, поскольку данный метод позволяет проводить исследование практически без разрушения поверхностного рельефа материала. Для оценки структурно-морфологических особенностей твердых матриц наиболее информативным является СЭМ.

Целью работы являлось исследование методами АСМ и СЭМ микрорельефа поверхности кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелей и их твердой фазы.

Использовали образцы высоко- и низкомолекулярного хитозана ($MW = 38$ и 200 кДа). Готовили исходные растворы хитозана в гликолевой кислоте. Выбор кислоты обусловлен тем, что она относится к классу фармакопейных веществ, проявляет антиоксидантные свойства, способствуют регенерации клеток и удержанию влаги в тканях [3]. Тетраглицеролат кремния ($Si(OGly)_4$) получали реакцией

перезтерификации тетраэтоксисилана в избытке полиола (GlyOH) без катализатора.

Глицерогидрогели получали смешением исходных растворов хитозана с тетраглицеролатом кремния в массовом соотношении компонентов от 1:5 до 5:1 [4]. Для проведения АСМ образцы формировали на стеклянной подложке, толщина гидрогелевого слоя составила ~100 мкм. Твердую фазу (ксерогели) получали методом исчерпывающей холодной экстракции в сочетании с криобработкой.

На рисунке приведены типичные АСМ и СЭМ-изображения участков образцов глицерогидрогелей и ксерогелей на основе высоко- и низкомолекулярного хитозана.

Анализ АСМ-изображений поверхности глицерогидрогелей показал, что у исследуемых образцов наблюдаются два типа структурных неровностей – выступы и впадины (сферической или неправильной формы).

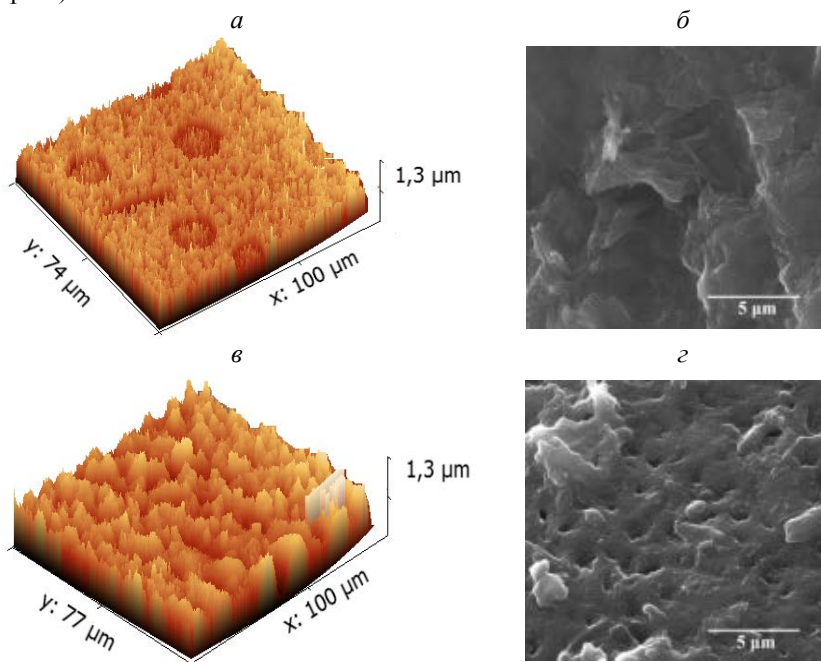


Рис. АСМ (слева) и СЭМ (справа) изображения поверхности образцов кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелей (а, в) и ксерогелей (б, з) на основе высоко- (а, б) и низкомолекулярного хитозана (в, з).

Так, образцы глицерогидрогелей на основе высокомолекулярного хитозана (рис. а), характеризуются зернистым рельефом с доминированием впадин различной глубины и диаметра. При этом с уменьшением содержания хитозана в образце диаметр впадин уменьшался, а их поверхностная концентрация (количество впадин на поверхности на единицу площади) возрастала. Для образцов глицерогидрогелей на основе низкомолекулярного хитозана (рис. в) наиболее характерно образование выступов. Масштаб шероховатости поверхности данных образцов закономерно увеличивался с повышением содержания хитозана в образцах.

Анализ СЭМ-изображений поверхности ксерогелей показал, что твердая фаза всех образцов представлена развитой микропористой структурой (рис. б, г). Образцы с наибольшим содержанием хитозана характеризуются более "рыхлой" структурой с наибольшим количеством сформированных на поверхности агрегатов, сравнительно однородных по размеру пор и каналов. По мере снижения содержания хитозана в системе как на основе высоко-, так и на основе низкомолекулярного хитозана наблюдается тенденция нивелирования структурных неоднородностей.

Таким образом, в работе методами АСМ и СЭМ визуализированы и оценены структурно-морфологические особенности кремнийхитозан-содержащих глицерогидро- и ксерогелей. Установлено, что при большом содержании хитозана в системе образуются глицерогидрогели с более шероховатой и более пористой поверхностью. При низком содержании хитозана наблюдается формирование более гладкой поверхности с меньшим количеством структурных неоднородностей.

Литература

1. Шадрин Е.В., Малинкина О.Н., Хонина Т.Г. и др. Исследование процесса образования и фармакологической активности кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелей, полученных методом биомиметической минерализации // Известия Академии наук. Серия химическая. 2015. №. 7. С. 1633-1633.
2. Аль Зубейди, Малинкина О.Н., Зудина И.В. и др. Оценка ранозаживляющей активности L- и D-изоформ аскорбиновой кислоты и их солей с хитозаном на модели ожоговой раны у крыс // Современные проблемы науки и образования. 2016. №. 6. С. 236-236.
3. Kakudo N., Kushida S., Suzuki K. et al. Effects of glycolic acid chemical peeling on facial pigment deposition: Evaluation using novel computer analysis of digital camera captured images // Journal of cosmetic dermatology. 2013. Vol. 12. No. 4. P. 281-286.
4. Shipovskaya A.B., Malinkina O.N., Zhuravleva Yu.Yu. et al. Synthesis of silicon-containing chitosan hydrogels in a glycolic acid medium // Advances in Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 2016. Article ID 3951703.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ПРОТОНИРОВАНИЯ ХИТОЗАНА В СИСТЕМЕ ХИТОЗАН – САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА

Колчина О.С., Малинкина О.Н., Шиповская А.Б.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: olgakol4ina777@yandex.ru

По результатам исследований растворения хитозана (ХТЗ) в среде сильных (HCl) [1] и слабых кислот (CH₃COOH) [2] показано, что растворение хитозана осуществляется при достижении степени протонирования (α) аминогрупп макромолекул полимера, равной ~0.5. Практический интерес в области медико-биологических приложений представляют хитозансодержащие системы с использованием биологически активных растворителей, среди которых может рассматриваться фармакопейная салициловая кислота [3].

Цель настоящей работы – определение степени протонирования ХТЗ в водном растворе СК методами потенциометрии и потенциометрического титрования.

Использовали образец ХТЗ со средневязкостной молекулярной массой 200 кДа, степенью деацетилирования 82 мольн.% производства ЗАО «Биопрогресс», салициловую кислоту х.ч. производства ЗАО «Вектон», 0.1 Н NaOH и дистиллированную воду. Исходные растворы готовили растворением навески ХТЗ в водном растворе СК при 80°C с последующим охлаждением до 20°C. Полученные системы ХТЗ–СК–вода с концентрацией $C_{ХТЗ} = 0.02 \div 0.08$ моль/л и $C_{СК} = 0.025 \div 0.09$ моль/л (мольное соотношение компонентов $v_{ХТЗ} / v_{СК} = 0.9 = const$) остаются гомогенными в течение 180 суток [3].

Потенциометрическое титрование и определение pH систем проводили на автоматическом титраторе Mettler Toledo G-20 при 20±2°C. Индикаторный электрод – стеклянный DGi115SC, встроенный электрод сравнения – хлоридсеребрянный. Титрант – раствор 0.1 Н NaOH, объем аликвоты – 10 мл. Усреднение проводили по трем параллельным экспериментам.

Степень протонирования ХТЗ определяли двумя способами. По первому способу α_1 определяли как мольное отношение числа протонированных аминогрупп макромолекул ХТЗ к их общему числу в

навеске полимера по данным потенциометрического титрования согласно формуле (1):

$$\alpha_1 = \frac{100 \times V \times T}{161 \times m_{\text{ХТЗ}}}, \quad (1)$$

где α_1 – степень протонирования, мольн.%; V – объем раствора NaOH, пошедший на титрование связанной СК, мл; T – титр раствора NaOH, Н; $m_{\text{ХТЗ}}$ – масса навески ХТЗ, г; 161 – средняя молекулярная масса элементарного звена ХТЗ, г/моль.

По второму способу степень протонирования α_2 рассчитывали согласно работе [2] по соотношению (2):

$$\alpha_2 = \left(\frac{K \times C_{\text{СК}}}{K + [\text{H}_3\text{O}^+]} - [\text{H}_3\text{O}^+] \right) \times 100 / C_{\text{ХТЗ}}, \quad (2)$$

где K – константа диссоциации СК при 25°C ($1.1 \cdot 10^{-3}$); $[\text{H}_3\text{O}^+]$ определяли по значению pH системы ХТЗ–СК–вода; $C_{\text{СК}}$ и $C_{\text{ХТЗ}}$ – концентрация кислоты и полимера, соответственно, моль/л.

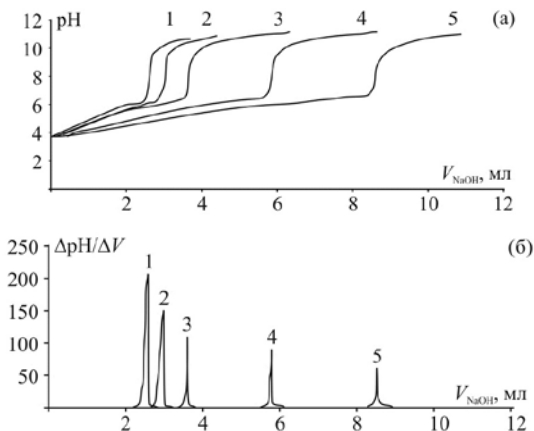


Рис. 1. Интегральная (а) и дифференциальная кривые (б) потенциометрического титрования системы ХТЗ–СК–вода разного состава раствором 0.1 Н NaOH. Цифры 1–5 у кривых соответствуют номеру и, соответственно, составу системы в таблице.

На рис. 1 представлены зависимости $\text{pH} = f(V)$ (а) и $\Delta\text{pH}/\Delta V = f(V)$ (б) для системы ХТЗ–СК–вода с переменной концентрацией компонентов и $v_{\text{ХТЗ}} / v_{\text{СК}} = 0.9$. Определены точки эквивалентности, отвечающие мольному содержанию в системе свободной и связанной СК. Состав системы ХТЗ–СК–вода, определенное значение pH системы и

рассчитанные значения степени протонирования (α_1 , α_2) ХТЗ приведены в таблице.

Таблица

Степень протонирования ХТЗ в системе ХТЗ–СК–вода при $v_{ХТЗ}/v_{СК} = 0.9 = const$

№	Состав системы		рН	Степень протонирования, мольн. %	
	$C_{ХТЗ}$, моль/л	$C_{СК}$, моль/л		α_1	α_2
1	0.023	0.025	3.139	69.95	63.70
2	0.027	0.030	3.133	71.97	63.84
3	0.035	0.036	3.125	74.11	59.02
4	0.054	0.060	3.098	77.88	62.92
5	0.081	0.090	3.024	78.69	58.56

На рис. 2 представлена зависимость степени протонирования макромолекул хитозана от концентрационного состава компонентов исследуемой системы, рассчитанной способами 1 и 2.

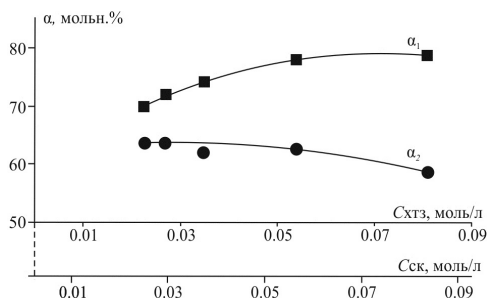


Рис. 2. Зависимость степени протонирования (α_1 , α_2) аминокрупп макромолекул ХТЗ от концентрации компонентов в системе ХТЗ–СК–вода, $v_{ХТЗ} / v_{СК} = 0.9$.

Оказалось, что зависимости степени протонирования макромолекул ХТЗ, полученные разными способами, существенно различаются. Значения α_2 уменьшаются с повышением $C_{ХТЗ}$ и $C_{СК}$, а значения α_1 возрастают, что несколько неожиданно. Однако, значения α_1 , определенные из эксперимента потенциометрического титрования по количеству связанной СК, по нашему мнению являются более достоверными. Исследования продолжаются.

Литература

1. Rinaudo M., Pavlov G., Desbrieres J. Solubilization of chitosan in strong acid medium // Int. J. Polym. Anal. Charact. 1999. Vol. 5. P. 267 – 276.
2. Rinaudo M., Pavlov G., Desbrieres J. Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan // Polymer. 1999. Vol. 40. P. 7029 – 7032.
3. Колчина О.С., Малинкина О.Н., Шиповская А.Б. Изучение растворения хитозана в водном растворе салициловой кислоты // Сб. науч. тр. «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». 2016. С. 79 – 81.

ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА В СРЕДЕ НЕКОТОРЫХ ФАРМАКОПЕЙНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Пискурова В.С., Шмаков С.Л.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

E-mail:viktoriya.piskurova@mail.ru

Аминопполисахарид хитозан (2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкан) является дезацетилированным производным хитина. Он биосовместим с тканями человека и поэтому представляет интерес для медицины и фармацевтики [1]. Основным направлением использования хитозана является изготовление ожого- и ранозаживляющих плёнок, создание биodeградируемых носителей фармацевтических препаратов в виде мембран, волокна (например, для хирургических нитей) и электропряденых материалов [1, 2].

Свойства плёнок и волокон на основе хитозана в значительной степени зависят от природы кислоты-растворителя [3], которая обуславливает, в том числе, вязкость растворов хитозана – одно из важных свойств в изготовлении плёнок на его основе. Поэтому изучение данной характеристики представляет интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения.

Целью настоящей работы было измерение вязкости растворов хитозана в растворах ряда кислот (аминокапроновой, D-аскорбиновой, гликолевой и D-молочной) разной концентрации.

Использовали гидрохлорид хитозана со средневязкостной молекулярной массой 38 кДа (далее ХТЗ-НСI) и бескислотные образцы хитозана со средневязкостной молекулярной массой 87 и 200 кДа (обозначаемые далее ХТЗ-87 и ХТЗ-200, степень деацетилирования 82%), производства ЗАО «Биопрогресс». Исходные водные растворы кислот (растворители) имели концентрацию 1 мас. %, концентрация растворяемого в них хитозана менялась в пределах 0,02–0,1 г/дл. Вязкость растворов измеряли методом капиллярной вискозиметрии с помощью вискозиметра Оствальда с диаметром капилляра 0,62 мм при температуре 22°C после суточной выдержки приготовленных растворов в статических условиях для установления равновесия. Измерения проводились так, чтобы время истечения растворителя составляло не менее 100 с, что исключало необходимость введения поправок на кинетическую энергию [4]. Время истечения определяли не менее 3 раз, разница в отсчётах при этом не превышала 0,2–0,3 с.

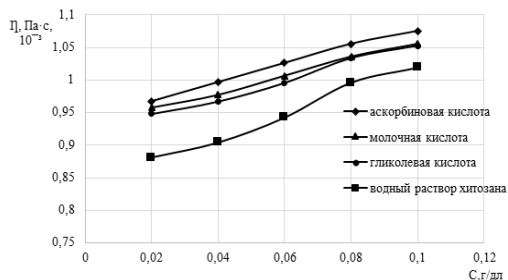


Рис. 1. Зависимость абсолютной вязкости раствора $\eta_{\text{абс}}$ от концентрации ХТЗ-НС1 в 1%-ых водных растворах хитозана и в растворах гликолевой, молочной, аскорбиновой кислот.

На рис. 1 представлена концентрационная зависимость абсолютной вязкости $\eta_{\text{абс}}$ растворов ХТЗ-НС1 в водных растворах кислот. Кривые имеют, в целом, линейный характер, с некоторым отклонением вверх. В области низких концентраций полиэлектролитный эффект проявляется слабо, в силу недостаточного количества используемого образца хитозана. В области более высоких концентраций вязкость принимает более высокие значения, что связано с увеличением доли протонированных частей макромолекулы.

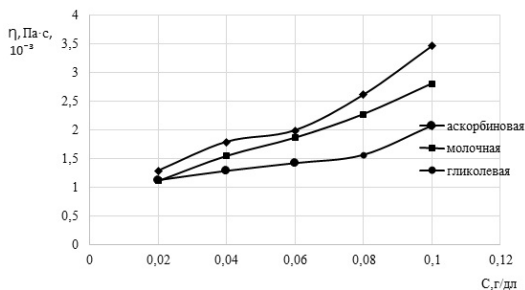


Рис. 2. Зависимость абсолютной вязкости раствора $\eta_{\text{абс}}$ от концентрации ХТЗ-87 в 1%-ых водных растворах гликолевой, молочной и аскорбиновой кислот.

На рис. 2 представлена аналогичная зависимость для растворов ХТЗ-87 в водных растворах гликолевой, молочной и аскорбиновой кислот. Отмечается корреляция абсолютной вязкости $\eta_{\text{абс}}$ с K_a исходных водных растворов кислот: $1.32 \cdot 10^{-4}$, $1.38 \cdot 10^{-4}$ и $7.94 \cdot 10^{-5}$ для гликолевой, молочной и аскорбиновой кислоты соответственно [5]. Чем сильнее кислота, тем полнее происходит процесс её диссоциации и протонирования макромолекулы, что ведет к увеличению вязкости

раствора. Растворы хитозана на основе аскорбиновой кислоты, как самого сильного электролита в ряду, дают более высокие значения вязкости, чем растворы в других кислотах и воде.

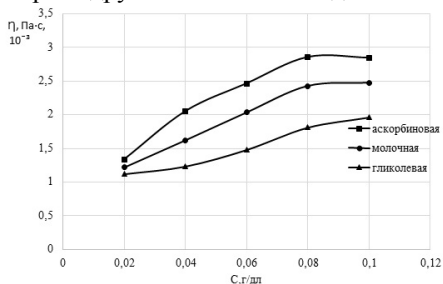


Рис. 3. Зависимость абсолютной вязкости раствора $\eta_{\text{абс}}$ от концентрации ХТЗ-87 в 1%-ых водных растворах гликолевой, молочной и аскорбиновой кислот.

На рис. 3 представлена концентрационная зависимость $\eta_{\text{абс}}$ для растворов ХТЗ-200. В данном случае ярче проявляется эффект компенсации роста концентрации анионов повышением вязкости (вследствие более высокой ММ): верхние кривые даже начинают опускаться.

Сравнение рис. 1–3 показывает, что при концентрациях раствора до 0,02 г/дл вязкость принимает практически равные значения для любых кислот. Значительные расхождения наблюдаются на интервале концентраций от 0,06 до 0,1 г/дл. Концентрационная зависимость ХТЗ–200 в аскорбиновой кислоте носит нестабильный характер, как и в молочной: например, на интервале концентраций 0,02–0,08 — увеличивается, а на 0,08–0,1 — немного уменьшается (в аскорбиновой кислоте) или не изменяется (в молочной кислоте), чего нельзя сказать о других зависимостях. Подобное явление нуждается в дополнительном изучении.

Литература

1. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихорева, В.П. Варламова. – М.: Наука, 2002. 368 с.
2. Шиповская А.Б., Островский Н.В., Сальковский Ю.Е., Козырева Е.В., Дмитриев Ю.А., Белянина И.Б. На пути к созданию фармацевтических биотрансплантатов нового поколения для комбустиологии // Фармацевтические технологии и упаковка. – 2010. – № 4. С. 74-75.
3. Бузинова Д.А., Абрамов А.Ю., Шиповская А.Б. Свойства плёнок из хитозана разных химических форм // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. – 2011. – № 2. С. 31-39.
4. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: 1978. 192 с.
5. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементарноорганических соединений. СПб.: АНО НПО «Мир и Семья»: 2002. 1276 с.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ В СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ-НЕФТЕСОРБЕНТОВ

Романова Ю.О.¹, Байбурдов Т.А.¹, Шмаков С.Л.²

ООО «Саратовский завод акриловых полимеров «АКРИПОЛ»
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

E-mail: yuliaromanova777@mail.ru

Разливы нефти и нефтепродуктов на воде при авариях танкеров или повреждениях трубопроводов представляют серьёзную угрозу для окружающей среды, они сильно загрязняют морскую воду, а также приводят к потере энергоносителей [1]. Исследования и разработки по ликвидации разливов нефти включают большое число экспериментов по оценке действенности различных методов очистки морской воды от нефти. Одним из важных средств ликвидации разливов нефти является её механический сбор с использованием сорбентов. В литературе рассматриваются различные сорбционные материалы, такие как природные органические, неорганические и синтетические сорбенты. Их наиболее важные характеристики: нефтесорбционная ёмкость, скорость сорбции нефти, удержание нефти, восстановление сорбированной нефти и повторное использование сорбента. Сорбенты из органических продуктов порой обладают большим потенциалом, чем коммерческие синтетические сорбенты, благодаря своей способности к биоразложению, экологичности и доступности.

Синтетические сорбенты включают полимеры в различных формах, чаще всего используются материалы из полипропилена, полиуретана и полиуретановых пен, полистирола, поливинилхлорида. Они обладают олеофильными и гидрофобными характеристиками, высоким нефтепоглощением, низкой плотностью (высокой плавучестью). Однако эти материалы имеют такой экологический недостаток, как биоразлагаемость.

Цель настоящей работы – представить ряд новых подходов к синтезу полимеров-сорбентов нефти, изложенных в англоязычной литературе.

Недавно был введён новый класс полимерных абсорбентов нефти – петрогели [2]. Это гидрофобные сорбенты на основе полиолефинов, селективно поглощающие молекулы углеводородов нефти в воде (по аналогии с гидрогелями, поглощающими водные растворы). Для прояснения влияния молекулярной структуры (состава полимера, плотности сшивания и морфологии) на абсорбционную ёмкость для различных углеводородов и смесей, авторы [2] провели систематическое исследование на полиолефиновых сополимерах с

сильно набухающей сеткой, но не растворяющихся в углеводородах при температуре окружающей среды. Они включают в себя ряд полукристаллических термопластов полиэтилен-поли-1-октена (металлоцен-ЛПЭНП) с низкой кристаллическостью, температурой плавления и различной морфологией (гранулы, плёнка, пена) и набором поперечно-сшитых аморфных эластомеров поли-1-децен-со-дивинилбензола (хД-ДВБ) с низкой плотностью сшивок. Абсорбционные свойства проверяли на чистых углеводородах (толуоле и гептане), очищенных нефтепродуктах (бензине и дизельном топливе) и сырой нефти сорта Alaska North Slope (ANS). Максимальная сорбционная ёмкость полукристаллического ЛПЭНП и аморфного хД-ДВБ в толуоле достигала 35 и 43 г/г соответственно. Благодаря пене ЛПЭНП, впервые удалось достичь абсорбционной ёмкости по сырой нефти ANS более 26 г/г.

Экологически чистые сорбенты можно получить на основе широко применяемого в настоящее время хитозана. Путём сшивания и сублимационной сушки получен сшитый аэрогель хитозана [3]. По сравнению с обычными сорбентами, он обладает уникальными свойствами — низкой плотностью ($0,0283 \text{ г/см}^3$), высокой пористостью (97–98%) и высокой адсорбцией (41,07 и 31,07 г/г для сырой нефти и дизельного топлива соответственно). Аэрогель хитозана повторно используем и эластичен с максимальным восстановлением толщины (до 96,8% от первоначальной). Он может абсорбировать широкий диапазон органических растворителей и нефтей с ёмкостью до 40 г/г. Авторы статьи [4] разработали эффективные нефтесорбенты, легко отделяющиеся от водных сред магнитной сепарацией. С использованием одноступенчатого метода золь-гель-инкапсуляции получены новые магнитные наносорбенты, состоящие из наночастиц магнетита, функционализированных гибридными хитозан-силиконовыми оболочками. Физические методы подтвердили модификацию оболочек частиц молекулами хитозана, ковалентно связанными с кремнистыми доменами. Благодаря наличию макромолекул хитозана, привитых на поверхности, такие гибридные частицы могут эффективно сорбировать из воды неполярные органические растворители.

Литература

1. Asadpour R. et al. Application of sorbent materials in oil spill management: A review // *Caspian Journal of Applied Sciences Research*. 2013. Vol. 2, No 2. P. 46–58.
2. Nam C. et al. Petrogel: New Hydrocarbon (Oil) Absorbent Based on Polyolefin Polymers // *Macromolecules*. 2016. Vol. 49, No 15. P. 5427–5437.
3. Li A. et al. An environment-friendly and multi-functional absorbent from chitosan for organic pollutants and heavy metal ion // *Carbohydrate polymers*. 2016. Vol. 148. P. 272–280.
4. Soares S.F., Rodrigues M.I., Trindade T., Daniel-da-Silva A.L. Chitosan-silica hybrid nanosorbents for oil removal from water // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2017.

L-АСПАРАГИНОВАЯ КИСЛОТА – ПЕРСПЕКТИВНАЯ БИОАКТИВНАЯ СРЕДА ДЛЯ РАСТВОРЕНИЯ ХИТОЗАНА

Сбитнева С.В., Луговицкая Т.Н., Шиповская А.Б.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: sbitneva9@mail.ru

Хитозан – деацетилованное производное природного полисахарида хитина. Растворяется в воде только в том случае, если большинство его аминогрупп протонированы, что возможно в кислой среде при $pH < 5$ [1]. В настоящее время перечень кислот, пригодных для приготовления растворов хитозана, достаточно широк, но на практике наиболее часто используются водные растворы уксусной, муравьиной или соляной кислот разной концентрации. В связи с медико-биологическими приложениями хитозана актуален поиск биосовместимой среды для его растворения. В качестве такой среды можно использовать *L*-аспарагиновую кислоту (Asp), обладающую антимикробной активностью. Водные растворы Asp могут выступать в качестве среды для формирования биосовместимых композитных гелей.

В данной работе представлены результаты исследования физико-химических свойств водных растворов *L*-аспарагиновой кислоты. Показана возможность растворения хитозана в воде в присутствии *L*-аспарагиновой кислоты.

При проведении исследований использовали хитозан с молекулярной массой 200 кДа, степенью деацетелирования 82 моль.% производства ЗАО «Биопрогресс» (г. Щелково), *L*-аспарагиновую кислоту (хч) производства ЗАО «Биоамид» (г. Саратов) (марки хч). Для приготовления раствора навеску Asp помещали в колбу с дистиллированной водой и перемешивали до полного растворения кислоты. Растворы полимера готовили смешиванием навесок порошка хитозана и Asp в дистиллированной воде с последующим разведением исходной системы растворителем. Физико-химические свойства устанавливали в интервале температур 273 – 350 К. Определяли удельную электропроводность $\alpha_{уд}$, См·м⁻¹ (кондуктометр «Анион 4120»), pH (рН-метр «рН-150 МИ»), показатель преломления n_D^{25}

(рефрактометр RM-40), поверхностное натяжение $\sigma_{ж-г}$, Дж/м² растворов на границе жидкость – газ (сталагмометрический метод).

На рис. 1 представлены зависимости, характеризующие влияние концентрации и температуры на величину поверхностного натяжения раствора Asp. При 298 К в области разбавленных водных растворов Asp при $C_{Asp} = 0.01–0.03$ г/дл поверхностное натяжение снижается до $65 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². При дальнейшем увеличении C_{Asp} до 0.04–0.30 г/дл резко возрастает и в более концентрированных растворах имеет наибольшую величину: $\sigma_{ж-г} = 75 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² при $C_{Asp} = 0.8$ г/дл (рис.1 а). При этой концентрации происходит десорбция Asp из поверхностного слоя в объем раствора и поверхностное натяжение достигает величины, превышающей поверхностное натяжение воды при данной температуре.

Изменение поверхностных свойств, способности к адсорбции и проявление инактивности при различном содержании Asp в водном растворе может быть связано с замыканием карбоксильных групп внутримолекулярными водородными связями [2]. Возрастание поверхностного натяжения растворов аспарагиновой кислоты при концентрации выше 0.04 г/дл свидетельствует о формировании подобной замкнутой конфигурации.

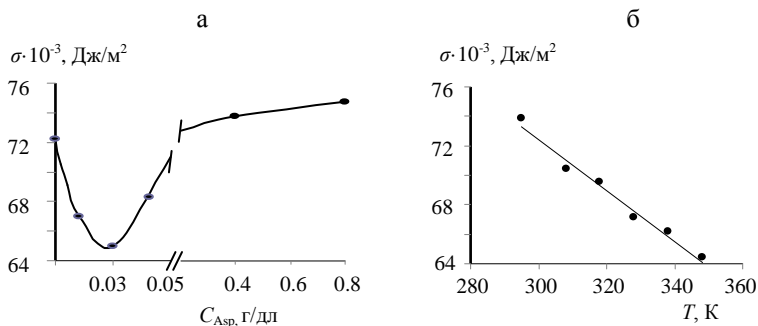


Рис. 1. Влияние концентрации и температуры на поверхностное натяжение водных растворов аспарагиновой кислоты: (а) -- 298 К, (б) – $C_{Asp} = 0.4$ г/дл.

Таким образом существует узкий диапазон концентраций $C_{Asp} \leq 0.035$ г/дл, в котором Asp обладает поверхностной активностью ($\sigma_{ж-г} = 65–66 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²). В более концентрированных растворах молекула Asp образует замкнутую конфигурацию, стабилизированную внутримолекулярными водородными связями. Образованная конфигурация не стабильна, при повышении температуры разрушается, и система вновь становится поверхностно-активной. При этом увеличение температуры на каждые 10 К способствует снижению σ на $\sim 2–3 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² (рис. 1 б).

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости pH , показателя преломления, электропроводности водных растворов Asp и ее степени диссоциации. До концентрации 0.10 г/дл наблюдаются линейные рост показателя преломления и электропроводности и убыль pH . При более высоких концентрациях для показателя преломления, электропроводности и степени диссоциации характерно изменение угла наклона зависимости при сохранении ее линейности. При этом для всех кривых изменение угла наклона зависимостей наблюдается при близких концентрациях раствора. Сопоставление полученных результатов приводит к выводу, что исследуемая система претерпевает структурные изменения, позволяющие предполагать возникновение замкнутой циклической конфигурации молекулы аспарагиновой кислоты.

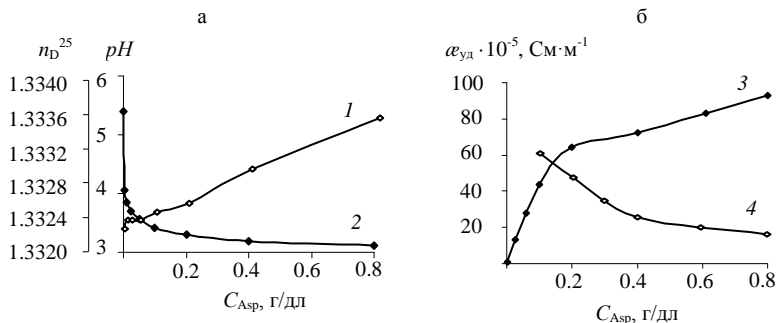


Рис. 2. Концентрационные зависимости: (а) – показателя преломления (1), pH (2); (б) – удельной электропроводности (3) водных растворов аспарагиновой кислоты и степень диссоциации молекул (4) в этих растворах, $T = 298\text{ K}$.

В следующей серии опытов готовили водные системы хитозан – Asp. Оказалось, что в присутствии хитозана растворимость Asp при комнатной температуре возрастает на порядок. Протонирование аминогрупп хитозана в присутствии Asp, происходящее в процессе набухания и растворения полисахарида, смещает кислотно-основное равновесие вследствие диссоциации карбоксильных групп Asp в сторону образования аспарагинат-аниона, увеличивая растворимость кислоты.

Дальнейшие исследования будут направлены на идентификацию и исследование физико-химических свойств солей, полученных на основе хитозана и *L*-аспарагиновой кислоты.

Литература

1. Филиппова О.Е., Корчагина Е.В. // ВМС. Сер. А. 2012. Т. 54. Вып. 7. С.1130.
2. Глаголева А.А. // ЖОХ. 1966. Т. 37. Вып. 1. С. 43.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАН ИЗ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАУ В ЖИРОВЫХ СРЕДАХ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Сиротина А.В., Рогачева С.М., Губина Т.И.

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.,
410054, г. Саратов, ул Политехническая, 77.
E-mail: anastasia-s.sirotnina@yandex.ru

Известно, что мембраны из диацетата целлюлозы (ДАЦ) являются эффективными матрицами для определения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в водных средах методом твердофазной люминесценции [1-3].

Соединения класса ПАУ обладают высокой мутагенной и канцерогенной активностью и образуются практически на всех стадиях большинства технологических процессов, они включены в перечень приоритетных загрязнителей окружающей среды. Одним из основных источников попадания ПАУ в организм человека являются продукты питания. ПАУ хорошо растворяются и накапливаются в пищевых жирах, содержатся в копченых продуктах. В России нормируется содержание наиболее токсичного ПАУ – бенз(а)пирена в жирах, копченых мясных и рыбных продуктах на уровне 1 мкг/кг [СанПиН 2.3.2.1078-01]. Наиболее распространенным методом аналитического определения ПАУ является ВЭЖХ, основной его недостаток - высокая трудоемкость выделения ПАУ из жировой среды. Поэтому развитие методов определения этих поллютантов в жирах и водно-жировых эмульсиях, которое предполагает упрощение методик выделения и концентрирования ПАУ является важным и актуальным.

Целью данной работы являлась разработка условий определения ПАУ в жировых средах с помощью метода ТФЛ на мембранах из диацетата целлюлозы (ДАЦ).

Сорбционные матрицы ДАЦ готовили из промышленного образца по разработанной нами методике [2]. В качестве модельного ПАУ использовали пирен как наименее токсичный представитель ПАУ. Исходные растворы пирена готовили в подсолнечном масле, концентрация пирена составляла 10^{-4} М, затем их растворяли в водно-этанольной или водно-ДМСО средах. Сорбцию пирена на матрицы из модельных растворов проводили в динамическом режиме. Флуоресцентный анализ пирена в фазе сорбента осуществляли на

спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама». Измерения проводили в спектральном диапазоне 350 – 500 нм, при $\lambda_{\text{возб.}} = 320$ нм.

Сорбция пирена на матрицы ДАЦ из масляной среды приводила к изменению внешнего вида пленки, ТФЛ-сигнал пирена был незначительным. Интенсивность ТФЛ пирена увеличилась при добавлении в состав сорбата водных растворов этанола или ДМСО. Был проведен подбор соотношения растворитель:вода:масло в сорбате. В модельных средах содержание масла составляло 10 %, этанола или ДМСО – 10...90%, концентрация пирена – 10^{-5} М.

Спектры пирена снимали в растворах до сорбции и на пленках ДАЦ после динамической сорбции субстрата. Наибольшая степень извлечения пирена пленкой ДАЦ (94,6 %) получена при использовании водно-этанольно-жировых сред с содержанием спирта 10 об.% и водно-ДМСО-жировых растворов с содержанием ДМСО - 20 об.%. Применение этих растворов не видоизменяло пленку ДАЦ и не отражалось на её свойствах.

Данные среды использовали для определения бенз(а)пирена методом ТФЛ на матрице ДАЦ в подсолнечном масле после жарки мяса. Измерения проводили на спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама» в спектральном диапазоне от 380-400 нм при $\lambda_{\text{возб.}} = 296$ нм.

На рис.1 представлены спектры флуоресценции бенз(а)пирена на матрице ДАЦ после динамической сорбции из различных сред. Наиболее интенсивный ТФЛ-сигнал бенз(а)пирена получен при использовании в качестве растворителя водно-этанольного раствора, менее интенсивный – в присутствии растворителя вода-ДМСО. Следовательно, для определения ПАУ в жировых средах целесообразно добавлять в них водные растворы этанола с содержанием растворителя 10% или водные растворы ДМСО с содержанием 20%.

Чтобы оценить чувствительность метода, нами была построена калибровочная зависимость интенсивности ТФЛ-сигнала пирена от его концентрации в водно-этанольно-жировых растворах, использованных для сорбции вещества на матрицы ДАЦ. Диапазон концентраций пирена составил от 10^{-5} до 10^{-9} М. Учитывая аналогичную чувствительность ТФЛ-определения пирена и бенз(а)пирена [2], мы заключили, что концентрация бенз(а)пирена в экспериментальном образце составила около 4×10^{-8} М, т.е. приблизительно 10 мкг/кг. Следовательно, содержание бенз(а)пирена в исследуемом образце выше ПДК.

Таким образом, нами разработаны условия определения ПАУ в жировых средах с помощью метода ТФЛ на мембранах из диацетата

целлюлозы и определено содержание бенз(а)пирена в подсолнечном масле после жарки мяса.

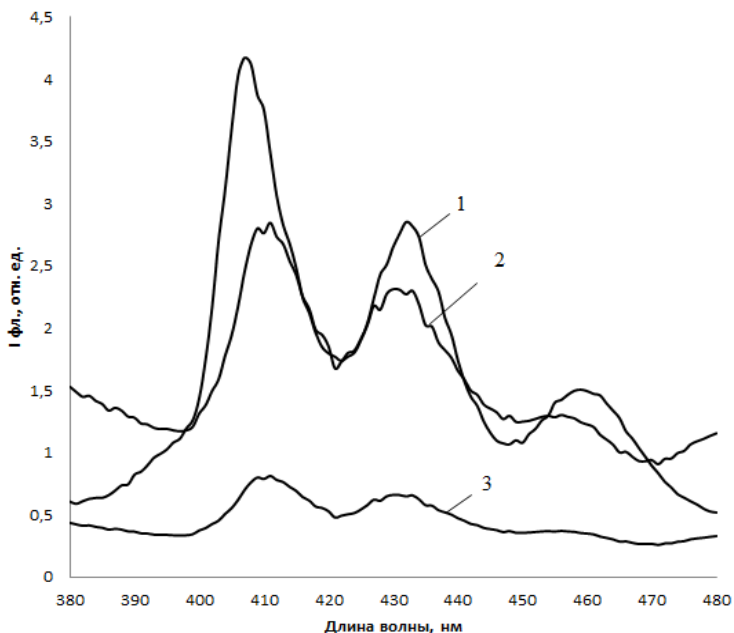


Рис.1. Спектры флуоресценции бенз(а)пирена на матрице ДАЦ после динамической сорбции из различных сред: 1 – водно-этанольно-жировой среды с содержанием спирта 10 об.%, 2 – водно-ДМСО-жировой среды с содержанием ДМСО - 20 об.%, 3 – жировой среды.

Литература

1. Shipovskaya, A.B. Cellulose diacetate films as a solid-phase matrix for fluorescence analysis of pyrene traces in aqueous media / A.B. Shipovskaya, T.I. Gubina, A.V. Strashko, O.N. Malinkina // *Cellulose*. – 2015. – Vol. 22. – P.1321-1332.
2. Rogacheva, S. M. Preparation of cellulose diacetate membranes for solid-state fluorescence of polycyclic aromatic hydrocarbons / S. M. Rogacheva, E. V. Volkova, A. V. Strashko, A. V. Sirotina, A. B. Shipovskaya, T. I. Gubina // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология* – 2016. – Т. 59, №. 12. – С. 80-86.
3. Волкова, Е. В. Применение метода твердофазной люминесценции для определения индикаторных соотношений полициклических ароматических углеводородов / Е.В. Волкова, С.М. Рогачева, Г.Н. Хуршудян, М.И. Отраднова, М. Суска-Малавска, А.Б. Шиповская // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология*. – 2016. – Т.16, Вып.4. – С.377–382.

ФЛОКУЛЯЦИЯ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ ПОЛИАКРИЛАМИДОМ В ПРИСУТСТВИИ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

Федорец О.С., Федусенко И.В.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: fedorez93@mail.ru

С точки зрения экологии бурение нефтяных скважин с применением сточных амбаров для утилизации буровых растворов уходит в прошлое. В настоящее время разработан безамбарный способ бурения, заключающийся в фазовом разделении дисперсной фазы и дисперсионной среды с применением процессов коагуляции и флокуляции. В ходе физико-химического процесса шлам собирается и удаляется на захоронение в отведенные места, а вода вновь используется в технологическом процессе бурения.

В качестве реагентов, способствующих оседанию частиц дисперсной фазы, используются коагулянты и флокулянты.

Хорошим, малотоксичным и сравнительно недорогим коагулянтом и флокулянтом является водорастворимый полимер полиакриламид и его производные. В последние годы рост потребления полиакриламидных реагентов в технологических процессах очистки природных и сточных вод значительно возрос.

Среди огромного многообразия минеральных суспензий в настоящее время большое применение находят суспензия карбоната кальция. Благодаря широкому распространению в природе, малой стоимости и доступности, карбонат кальция широко применяется в нефтяной промышленности.

Исследования процесса флокуляции проводили по стандартной методике.

Объектами исследования являлись водно-бентонитовые суспензии (бентонит «Зырянского месторождения»), водно-бентонитовые суспензии с добавлением карбоната кальция, который присутствует практически в любом типе бурового раствора в качестве утяжелителя и водные суспензии карбоната кальция. В качестве коагулянтов и флокулянтов использовали водные растворы полиакриламида (ПАА) разной молекулярной массы и разной степени гидролиза

(неионогенный, анионный и катионный ПАА), полученные на базе ООО «АКРИПОЛ»:

- неионогенный полимер (Н-150) степень гидролиза ~ 0 мас.%, предельное число вязкости $[\eta]=12$ дл/г, молекулярная масса $6 \cdot 10^6$ Да;
- анионный полимер (А-930) степень гидролиза 30 мас.%, $[\eta]=15$ дл/г, молекулярная масса $9 \cdot 10^6$ Да;
- катионный (К-555), степень гидролиза 55 мас.%, $[\eta]=9,4$ дл/г, молекулярная масса $4 \cdot 10^6$ Да.

При добавлении в изучаемые дисперсные системы неионогенного полимера Н-150, наблюдали укрупнение коллоидных частиц. На рис.1 представлены зависимости скорости оседания частиц от концентрации неионогенного ПАА.

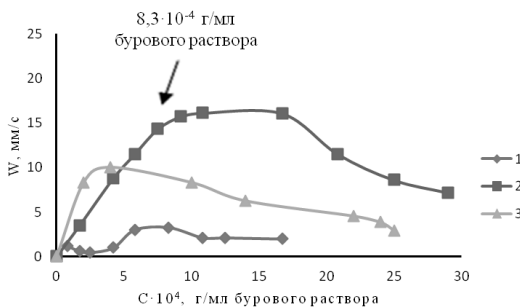


Рис. 1. Зависимость скорости оседания частиц бентонита от концентрации Н-150 в суспензиях: 1 - вода + бентонит; 2 - вода + бентонит + CaCO_3 ; 3 - вода + CaCO_3 .

Как видно из рисунка, для водно-бентонитовой суспензии с добавлением карбоната кальция наблюдается зависимость, типичная для процесса флокуляции (наличие карбоната кальция в суспензии способствует утяжелению хлопьев и быстрому их оседанию), с максимальной скоростью оседания частиц до 16 мм/с. Для остальных изучаемых систем зависимость менее выражена. При увеличении концентрации Н-150 более $16,7 \cdot 10^{-4}$ г/мл бурового раствора, наблюдали уменьшение скорости седиментации. Дальнейшее увеличение концентрации полимера нецелесообразно из-за значительного увеличения вязкости дисперсной системы.

Анализ представленных данных свидетельствует о том, что данный полимер не является эффективным флокулянт. Механизм действия этого полимера в водно-бентонитовых суспензиях описан в работе [1].

В литературе имеются данные о том, что некоторые полимеры, в том числе и полиэлектролиты, могут быть и коагулянтами, и флокулянтами [5]. В связи с этим изучали влияние на водно-бентонитовые суспензии последовательного введения двух типов полиакриламидных реагентов. Первая часть эксперимента заключалась в том, что в водно-бентонитовую суспензию сначала вводили неионогенный ПАА, а затем добавляли анионный ПАА. Вторая часть эксперимента заключалась в том, что в водно-бентонитовую суспензию сначала вводили неионогенный ПАА, а затем добавляли катионный ПАА.

Концентрация неионогенного ПАА в изучаемых суспензиях оставалась постоянной и равной $8,3 \cdot 10^{-4}$ г/мл бурового. Выбор данной концентрации обусловлен тем, что именно в этом концентрационном диапазоне происходит увеличение скорости седиментации во всех изучаемых системах (см. рис.1).

На рис. 2 представлены зависимости скорости оседания частиц дисперсной фазы от концентрации анионного ПАА (А-930) при постоянной концентрации Н-150 в изучаемых коллоидных системах. В представленном концентрационном диапазоне $1 \cdot 10^{-4} - 29 \cdot 10^{-4}$ г/мл бурового раствора существенного изменения скорости оседания частиц дисперсной фазы не наблюдали. Следует отметить, что скорость фазового разделения в этом случае в 4 раза меньше (для водно-бентонитовой суспензии), чем при использовании только неионогенного полимера.

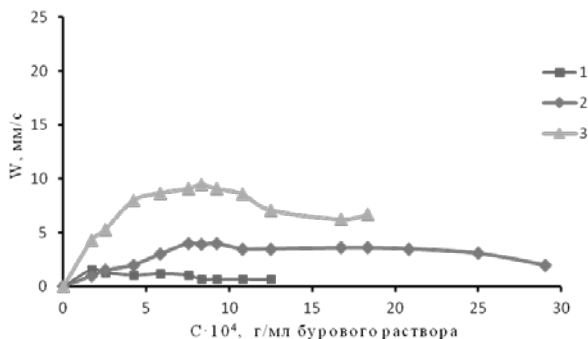


Рис. 2. Зависимость скорости оседания частиц дисперсной фазы от концентрации А-930, при постоянной концентрации Н-150 ($8,3 \cdot 10^{-4}$ г/мл бурового раствора) в суспензиях: 1-вода + бентонит; 2-вода + бентонит + CaCO_3 ; 3-вода + CaCO_3 .

На рис.3 представлены зависимости скорости оседания частиц дисперсной фазы от концентрации катионного ПАА (К-555), при постоянной концентрации Н-150 в изучаемых коллоидных системах.

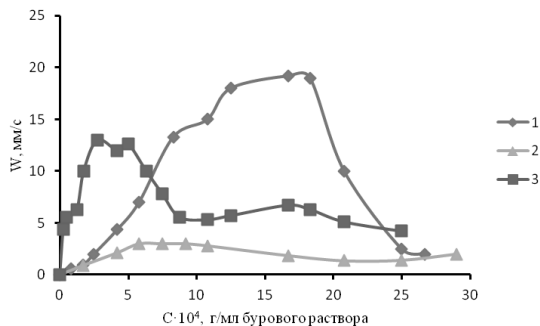


Рис. 3. Зависимость скорости оседания частиц дисперсной фазы от концентрации К-555, при постоянной концентрации Н-150 ($8,3 \cdot 10^{-4}$ г/мл бурового раствора) в суспензиях: 1 - вода + бентонит; 2 - вода + CaCO_3 ; 3 - вода + бентонит + CaCO_3 .

Представленные на рисунки зависимости для водно-бentonитовой суспензии и водно-бentonитовой суспензии с добавлением карбоната кальция имеют вид, характерный для процесса флокуляции – экстремальная зависимость с максимумом в точке, соответствующей наивысшей скорости оседания. В водно-бentonитовой суспензии максимальная скорость седиментации составила более 20 мм/с. Скорость флокуляции при совместном использовании неионогенного полимера и катионного полимера для систем 1 и 3 существенно выше, чем при совместном использовании неионогенного и анионного полимера.

Полученные данные по изучению процессов флокуляции в изучаемых суспензиях позволяют сделать заключение о том, что совместное действие двух полимеров (Н-150 и К-550) увеличивает скорость флокуляции. Данную систему полимеров можно рассматривать в качестве эффективного флокулянта, способствующего ускорению процесса фазового разделения в водно-бentonитовых суспензиях.

Таким образом, были изучено влияние различных полиакриламидных реагентов на процессы фазового разделения в водно-бentonитовых суспензиях. Показано, что наиболее эффективно этот процесс проходит при совместном использовании неионогенного и катионного полиакриламида.

Литература

- 1 Федорев О. С., Федусенко И. В. Влияние неионогенного полиакриламидного реагента на водно – глинистые суспензии // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сб. науч. трудов X Всерос. конф. молодых учёных с международ. участием. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2015. С. 90-94.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Федосов В.А., Никитина Л.В., Кособудский И.Д.

ФГБОУ ВО Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю. А.
410054, г. Саратов, ул Политехническая, 77.
E-mail: lnikitina08@gmail.com

В последние десятилетия многие отрасли народного хозяйства являются потребителями изделий из полимерных материалов. Производство пластических масс на современном этапе развития возрастает на 5...6% ежегодно. При этом вторичные пластмассы не только перерабатываются вместе со свежим сырьем, но и могут рассматриваться как реакционноспособные высокомолекулярные соединения, из которых путем модификации можно получать полимерные композиционные материалы с новыми уникальными свойствами.

Одно из ведущих мест в общем объеме производства и потребления пластических масс принадлежит полипропилену. Данная работа посвящена модификации вторичного полимера (отечественного полипропилена марки ПП-21030) мезопористыми частицами диоксида кремния с целью улучшения физико-механических свойств исходного материала.

Предварительно нами был осуществлен синтез мезопористых частиц диоксида кремния с высокой удельной поверхностью из жидкого стекла (водного раствора силиката натрия). В последнее время разработано множество различных технологий получения силиказолей, таких как диализ, электродиализ, пептизация, нейтрализация кислотами и ионный обмен. Нами использовался метод синтеза, основанный на нейтрализации кислотами. На первом этапе синтеза, при гидролизе силиката натрия в присутствии соляной кислоты образуется кремниевая кислота согласно уравнению реакции:



Затем, кремниевая кислота начинает полимеризоваться с удалением воды. Полимер продолжает расти, формируя полимерные сферы, называемые зародышами, и имеющими размеры в несколько ангстрем. Постепенно они начинают присоединяться друг к другу через

силанольные группы SiOH, образуя силикагель. Данные, полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа, показали, что синтезированные частицы диоксида кремния имели хлопьевидную форму (рис.1). Согласно энергодисперсионному анализу, синтезированные частицы диоксида кремния имели около 10% по массе Na и незначительную часть Cl (менее 0.1% по массе). Результаты адсорбционной порометрии выявили, что полученные частицы диоксида кремния имели высокую удельную поверхность – более 350 м²/г со средним радиусом внутренних пор 1-2 нм.

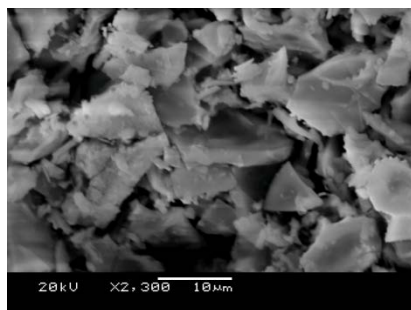


Рис. 1. Изображение частиц диоксида кремния, сделанное при помощи СЭМ.

Методом высокоскоростного терморазложения была осуществлена модификация отечественного ПП марки ПП-21030 (молекулярная масса 300-700 тыс., максимальная степень кристалличности 73-75%, плотность 0,92-0,93 г/см³ при 20°C, $t_{пл}$ 172 °C) синтезированными мезопористыми частицами диоксида кремния. Концентрация вводимого модификатора составляла 10 % об. Именно это содержание диоксида кремния способствует оптимальным эксплуатационным характеристикам композита на основе полипропилена: прочность при сжатии достигает 38 МПа, твердость – не менее 40 МПа, морозостойкость – температура не выше -15⁰C.

Структура полученных образцов исследовалась методом ИК-спектроскопии с использованием ИК фурье-спектрометра «ФТ-801». Сравнение ИК-спектров пропускания чистого ПП и ПП, модифицированного мезопористыми частицами SiO₂ (рисунок 1), показывает появление полосы поглощения около 3690 см⁻¹, которая свидетельствует об активной адсорбции молекул воды молекулами аэросила и соответствует ОН-колебаниям в SiOH-группах.

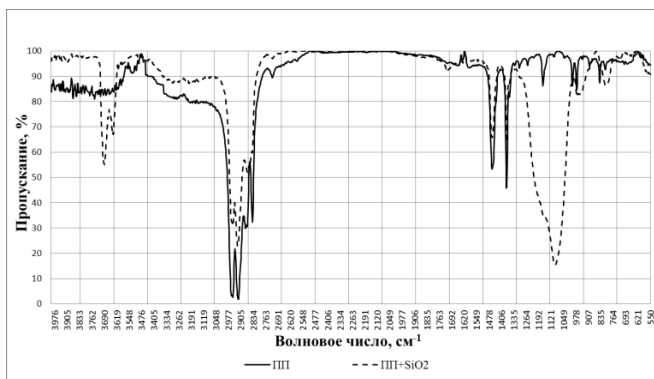


Рис.2. ИК-спектры пропускания чистого и модифицированного ПП.

Гидроксильные группы, возникающие при этом, активно адсорбируют воду и вокруг частиц аэросила возникает гидратная оболочка, что согласуется с работой [1]. Кроме того, в пользу альтернативной теории полиэлектролитов [2], свидетельствует увеличение сопротивления образцов модифицированного ПП в сравнении с чистым ПП. Измерения проводились с использованием усилителя тока Stendford Research Systems на постоянном токе. Согласно этой теории, добавление аэросила связывает воду, способствующую проводимости, а точнее, являющуюся катализатором процесса генерации заряда, что приводит к снижению проводимости или увеличению сопротивления, что и наблюдалось (удельное объемное электрическое сопротивление образца модифицированного ПП увеличилось почти на порядок). Т. о., вторичный ПП, модифицированный наночастицами диоксида кремния, может использоваться в микроэлектронике, например, в качестве электрета [3].

Литература

1. Смирнов, А. В. Структурные и электретные свойства полипропилена с различным содержанием аморфного диоксида кремния/ А. В. Смирнов, Б. А. Федоров, Д. Э. Темнов, Е. Е. Фомичева //Наносистемы: физика, химия, математика.-2012.-3(2). - С.65-72.
2. Гороховатский, Ю. А. Проявление спин-орбитального взаимодействия в колебательных спектрах полиэлектролитов – волокнистых и пленочных электретов на основе полипропилена и полиэтилена/Ю. А. Гороховатский, Л. Б. Анискина, А. С. Викторovich и др.//Известия РГПУ А. И. Герцена: Научный журнал. Естественные и точные науки.- 2009.- Т.11,№79. - С.47-61.
3. Губкин, А. Н. Электреты/А. Н. Губкин - М.: Наука, 1978. – 192 с.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ ИЗ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Хуршудян Г.Н., Волкова Е.В., Рогачева С.М.

ФГБОУ ВО Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю. А.,
410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77.
E-mail: hradja@mail.ru

Ранее нами было показано, что мембраны из диацетата целлюлозы (ДАЦ) могут быть использованы в качестве матриц для твердофазной люминесценции (ТФЛ) полициклических ароматических углеводов (ПАУ). Сорбцию ПАУ на матрицы ДАЦ проводили из водно-этанольной и водно-мицеллярной сред [1,2]. Поскольку экотоксиканты ПАУ находятся в различных объектах ОС, актуальным является разработка условий их экстракции из твердых дисперсных образцов для последующего нанесения на ДАЦ мембраны и ТФЛ-определения. Известно, что природа растворителя в значительной степени оказывает влияние как на процессы сорбции, так и на интенсивность люминесценции большинства веществ [3].

Целью данного исследования явилось оценить влияние различных органических растворителей и их водных растворов на матрицу из ДАЦ для определения условий сорбции и люминесценции ПАУ на ДАЦ.

В работе использовали мембраны ДАЦ, которые получали из промышленного образца по разработанной ранее методике [1]; растворители дихлорметан (ДХМ), диметилсульфоксид (ДМСО), этанол; водные растворы ДМСО и этанола с концентрацией растворителя 10...80% и 2%-ный раствор ДХМ (ДХМ ограниченно смешивается с водой). Растворители и растворы наносили на матрицы ДАЦ ($S = 1 \text{ см}^2$) в объеме 100 мкл. Матрицы высушивали на воздухе и фиксировали изменение их свойств визуальнo и по изменению фона ТФЛ матрицы при $\lambda_{\text{возб}} 320 \text{ нм}$ и $\lambda_{\text{фл}} 360 \text{ нм}$. В качестве модельного ПАУ использовали пирен. Флуоресцентный анализ проводили на спектрофлуориметре Флюорат-02-Панорама («Люмэкс», Санкт-Петербург).

На рис. 1 представлена зависимость интенсивности флуоресценции пленок ДАЦ от концентрации органического растворителя в сорбате. Из рисунка видно, что этанол и его водные растворы не влияют на фоновую флуоресценцию матрицы, а под воздействием ДМСО с концентрацией более 50 % фоновая люминесценция матрицы

уменьшается, что свидетельствует об изменении ее свойств. Увеличение концентрации ДМСО в растворе более 80% приводит к разрушению матрицы. Наличие в сорбируемом растворе 2% ДХМ не влияет на фон матрицы. Воздействие чистого ДХМ уменьшает фоновую флуоресценцию с 5,99 до 0,16 относительных единиц и деформирует матрицу, не разрушая ее.

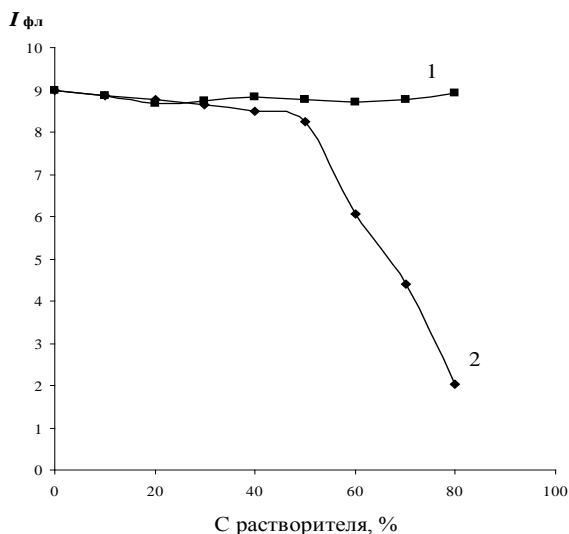


Рис.1. Зависимость интенсивности флуоресценции пленок ДАЦ от концентрации растворителя: 1-этанол, 2- ДМСО.

Далее на матрицы ДАЦ наносили 10^{-5} М растворы пирена в этаноле и ДХМ, поскольку эти растворители не разрушают матрицу. Полученные спектры представлены на рис.2. Установлено, что пирен в обоих растворителях проявляет ТФЛ-сигнал в твердой фазе ДАЦ.

Таким образом, при сорбции анализта (ПАУ) на матрицы ДАЦ в качестве растворителя ПАУ рекомендуется использовать спиртовые растворы в любой концентрации, водные растворы ДМСО с концентрацией до 50 %, ДХМ и его водные растворы с содержанием растворителя до 2%, поскольку они не влияют на сорбционные свойства матрицы ДАЦ. Перечисленные растворители являются эффективными экстрагентами ПАУ из твердых дисперсных сред.

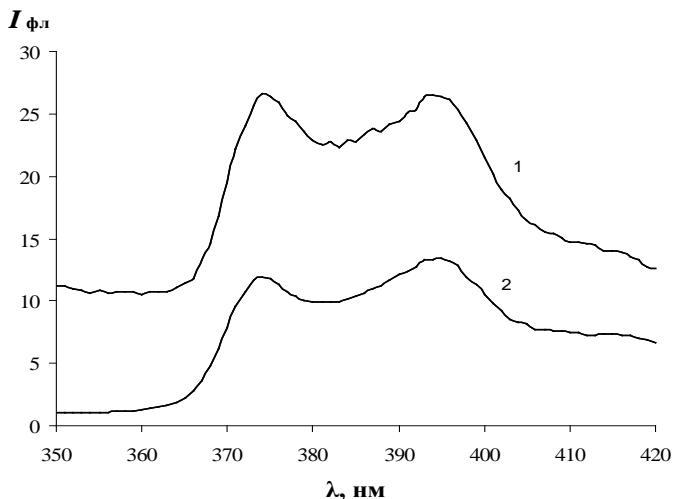


Рис.2. Спектры флуоресценции пирена на матрице ДАЦ после сорбции растворов концентрацией 10^{-5} М в органическом растворителе: 1-этанол, 2- ДХМ.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки тест-систем на основе полимерных матриц ДАЦ для оценки содержания ПАУ в почвах, донных осадках, частицах пыли при проведении экологического мониторинга.

Литература

1. Rogacheva, S. M. Preparation of cellulose diacetate membranes for solid-state fluorescence of polycyclic aromatic hydrocarbons / S. M. Rogacheva, E. V. Volkova, A. V. Strashko, A. V. Sirotina, A. B. Shipovskaya, T. I. Gubina // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология – 2016. – Т. 59, №. 12. – С. 80-86.
2. Shipovskaya, A.B. Cellulose diacetate films as a solid-phase matrix for fluorescence analysis of pyrene traces in aqueous media / A.B. Shipovskaya, T.I. Gubina, A.V. Strashko, O.N. Malinkina // Cellulose. – 2015. – Vol. 22. – P.1321-1332.
3. Kolotilov, P. N. Effect of component ratio of binary organic solvent on sorption of phenols by silica / P. N. Kolotilov, K. E. Polunin, I. A. Polunina, A. V. Larin // Colloid Journal. – 2010. – Vol. 72, №. 4. – P. 499–503.

Секция
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ПРИКЛАДНАЯ
ЭЛЕКТРОХИМИЯ

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК УГЛЕРОДА В АКТИВНОЙ МАССЕ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА НА ЕГО РАЗРЯДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ЗАРЯДА С ПОСТОЯННЫМ НЕДОЗАРЯДОМ

Данилова В.О., Самсонов М.А., Бурашникова М.М.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: danilowa.veronicka@yandex.ru

Основной проблемой при эксплуатации герметизированных свинцово-кислотных батарей в современных транспортных средствах, в частности в гибридных электромобилях, является потеря емкости и снижение срока службы, связанные с сульфатацией активной массы отрицательного электрода. Одним из способов снижения сульфатации является введение добавок углерода [1-3].

Целью данного исследования явилось изучение влияния добавок различных форм углерода в активную массу отрицательного электрода на его разрядные характеристики в условиях высокоскоростного заряда и постоянного недозаряда.

Для исследования влияния на электрохимические свойства отрицательной активной массы (ОАМ) свинцово-кислотных аккумуляторов в качестве добавок были выбраны графит для изготовления активных масс щелочных аккумуляторов «ГАК-2» (ГОСТ 10273-79), RFL – 99.95(производитель «GraphitKropfmühl AG», Hanzenberg, Germany) и НСУ "С" (производитель ООО «Перспективные исследования и технологии (Технические условия РБ:ТУ ВУ 690654933.001-2011)). Активная масса отрицательного электрода была получена путем перемешивания свинцового порошка, изготовленного из свинца марки «С1» (степень окисленности 67%), исследуемой углеродной добавки (0,5, 1,0, 1,5% по отношению к свинцовому порошку), полимерного волокна, расширителя «Элеконт», стеариновой кислоты, воды, раствора серной кислоты ($d=1.4 \text{ г/см}^3$). Полученная активная масса наносилась на решетки из свинцово-кальциевого сплава ($S_{\text{электрода}}=21.6 \text{ см}^2$). Тестирование исследуемых электродов проводилось в свинцово-кислотных ячейках с одним отрицательным и двумя положительными электродами, разделенных

между собой АСМ сепараторами (фирма-производитель HollingsworthandVose, США). Электролитом служил раствор серной кислоты ($d=1.28 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$). Циклирование ячеек проводилось гальваностатическим способом: $I_{\text{зар}}=110 \text{ мА}$ на 120% от емкости разряда, $I_{\text{разр}}=110 \text{ мА}$ до напряжения 1.7 В. Масса отрицательной активной массы составляла $\sim 3\text{-}5 \text{ г}$. Плотность массы составляла $\sim 3.0\text{-}4.15 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Влияние исследуемых добавок углерода на разрядные характеристики отрицательного электрода в макете свинцово-кислотного аккумулятора представлено на рисунках 1 и 2.

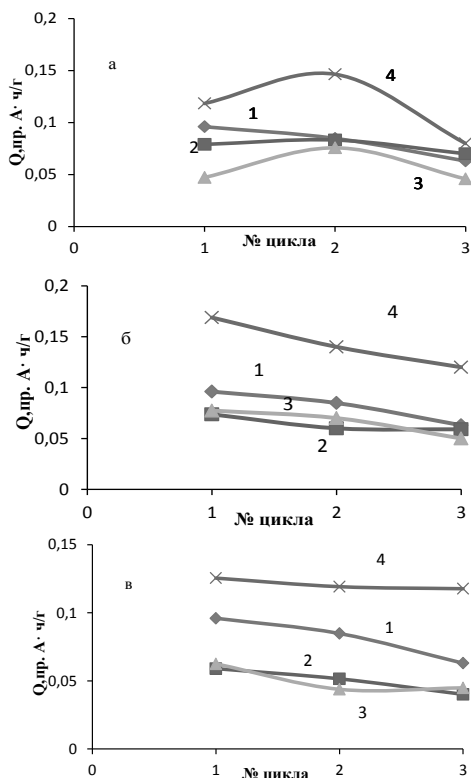


Рисунок 1. Зависимость ёмкости практической от № цикла для отрицательных электродов с добавками: 1- контрольный вариант, 2 – ГАК – 2, 3 – RFL – 99.95, 4 – НСУ «С». Содержание добавок, мас. %: а – 0.5, б – 1, в – 1.5, ток разряда 110 мА.

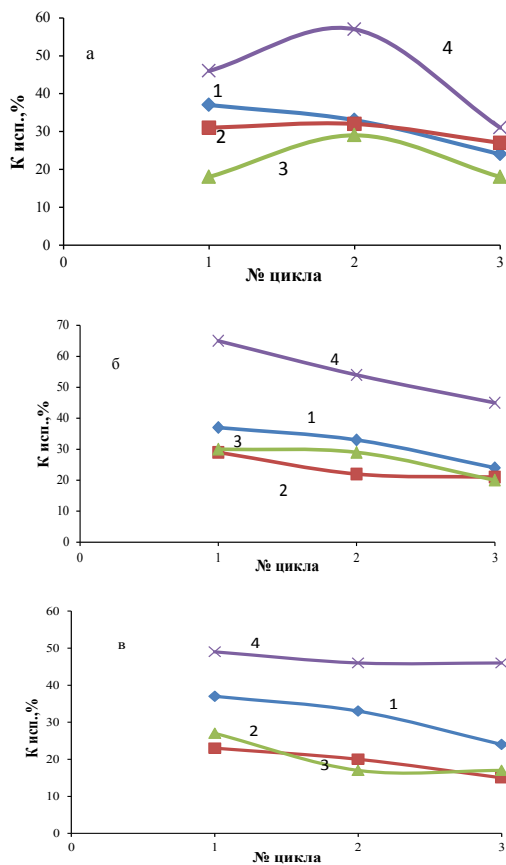


Рисунок 2. Зависимость К_{исп.} от № цикла для отрицательных электродов с добавками: 1- контрольный вариант, 2 – ГАК – 2, 3 – RFL – 99.95, 4 – НСУ «С». Содержание добавок, мас. %: а – 0.5, б – 1, в – 1.5, ток разряда 110 мА.

Из полученных данных видно, что введение добавки НСУ «С» увеличивает емкость электрода и коэффициент использования активной массы.

Далее было проведено тестирование макетов СКА в условиях высокоскоростного частичноразряженного состояния. Циклирование в этом режиме является критерием оценки степени сульфатации

отрицательной активной массы. Режим циклирования был следующий: электроды разряжались на 50% током 100 мА, затем циклировались током 400 мА ($t_{\text{зар}}=t_{\text{разр}}=1$ мин.) до достижения величины напряжения на макете СКА 1,83В, либо 2,83В. В результате полученных испытаний было получено, что макет СКА с контрольным вариантом отрицательных электродов выдерживает 300 циклов, а с отрицательными электродами с добавками RFL 99.95 и НСУ «С» 442 и 610 циклов, соответственно.

Таким образом, проведенные исследования показали, что добавка НСУ «С», в отрицательную активную массу повышает емкость электрода и снижает сульфатацию отрицательной активной массы.

Список литературы

1. M.Shioimi, T.Funato, K.Nakamura, K.Takahashi, M.Tsubota. Effects of carbon in negative plates on cycle-life performance of valve-regulated lead-acid batteries // J.Power Sources.1997 T.64.P.147.
2. M.Calabek, K.Micka, P.Krivak, P.Baca. Significance of carbon additive in negative lead-acid battery electrodes // J.Power Sources. 2006. T.158.P.864.
- 3.В.Hariprakasha, S.A.Gaffoorb, A.K.Shukla. Lead-acid batteries for partial-state-of-charge applications // J.Power Sources. 2009. T.191. P.149.

ВЛИЯНИЕ ВАРЬИРОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА LiVPO_4F /C НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА

Коржаков А.А., Гамаюнова И.М., Ушаков А.В.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83.
E-mail: korjakov.lesha@yandex.ru

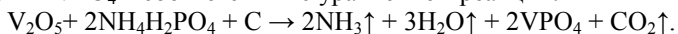
Литий-ионные аккумуляторы – это достаточно новый вид химических источников тока, которые широко используются в бытовой и компьютерной технике, в устройствах мобильной связи. Также им активно находят применение в крупногабаритных системах резервного энергообеспечения и на электротранспорте. Это обусловлено тем, что они имеют большую удельную емкость, показывают неплохие характеристики по возможной скорости заряда или разряда как при низких температурах, так и при высоких, имеют длительный саморазряд и малоевнутреннее сопротивление, а также для них характерно практически полное отсутствие эффекта памяти[1,2]. Перспективными материалами катода в настоящее время считаются интеркалируемые литием фосфаты, сульфаты, силикаты, бораты и другие полианионные соединения лития и переходных металлов, а также фторированные структуры. Среди упомянутых материалов следует отметить фторфосфат ванадия(III)-лития (LiVPO_4F) с теоретическим пределом удельной ёмкости $156 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$, для которого в гальваностатическом режиме типичны зарядная и разрядная характеристики с одиночным горизонтальным плато при высоком положительном потенциале около 4.2 В относительно Li^+/Li . Как и в случае других твёрдых материалов, уровень функциональных свойств LiVPO_4F зависит от фазового состава и морфологических особенностей композита на его основе, которые во многом определяются режимом синтеза материала.

Целью нашей работы является разработка методики получения композитного электродного материала на основе LiVPO_4F с целью оптимизации электрохимических свойств данного материала.

В качестве подхода нами был выбран твердофазный метод с предварительной механохимической активацией, так как он прост в исполнении, реализуемая предварительная подготовка реакционной

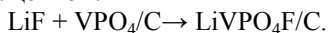
системы позволяет смягчить условия при последующей термообработке.

Синтез осуществлялся в два этапа. Задача первого этапа состояла в получении VPO_4 в соответствии с уравнением реакции:



Смесь V_2O_5 , $NH_4H_2PO_4$ в стехиометрическом соотношении и избытка ацетиленовой сажи была активирована посредством мельницы-активатора АГО-2 в стальных барабанах стальными мелющими телами в среде ацетона в течение 20 минут. После испарения ацетона смесь отделялась от мелющих тел и подвергалась отжигу в атмосфере аргона. Режим термообработки: нагрев со скоростью $10^\circ C/мин$ до $350^\circ C$ и выдержка при данной температуре в течение 4 часов последующими повышением температуры до $800^\circ C$ и выдержкой в течение 8 часов и медленным охлаждением до комнатной температуры.

На втором этапе осуществлялось получение целевого материала в соответствии с превращением:



Полученный на первом этапе композит VPO_4/C с экспериментально определённым содержанием VPO_4 был смешан с LiF в стехиометрическом соотношении и подвергнут механохимической активации в режиме, аналогичном первому этапу. Механически активированная высушенная смесь подвергнута термообработке в атмосфере аргона в кварцевой пробирке. Нагрев осуществлялся со скоростью $10^\circ C/мин$ до определённой температуры, после этого следовало резкое охлаждение путём помещения пробирки в холодную воду.

В литературе описывается синтез композитного электродного материала на основе $LiVPO_4F$ в диапазоне температур $600-800^\circ C$ для разных способов подготовки исходных веществ.

Нами исследовано влияние варьирования температуры на втором этапе для применённого подхода к синтезу материала $LiVPO_4F/C$ на его электрохимические свойства. Температура на второй стадии составляла 650, 680, 710, 730 или $750^\circ C$.

Все изготовленные электродные материалы с целью выявления оптимальной температуры синтеза на втором этапе были подвергнуты гальваностатическому тестированию в трёхэлектродных герметичных ячейках с литиевыми противозлектродом и электродом сравнения и 1 М раствором $LiPF_6$ в эквивалентной смеси диметилкарбоната и этиленкарбоната. Результаты сведены в таблицу 1.

Таблица 1. Результаты электрохимических испытаний материалов LiVPO_4/C , полученных при разных температурах на втором этапе синтеза.

№	Температура второго этапа синтеза, °С	Удельная ёмкость, мА·ч/г, для плотности тока (i) и номера цикла			
		1 цикл i=0,1С	2 цикл i=0,2С	3 цикл i=0,5С	4цикл i=1С
1	650	64	50	47	37
2	680	61	60	51	36
3	710	59	45	36	32
4	730	48	41	37	38
5	750	63	67	60	51

Лучшими свойствами обладает материал, полученный при температуре 750°С на втором этапе. Кривые заряда и разряда материала продемонстрированы на рис. 1.

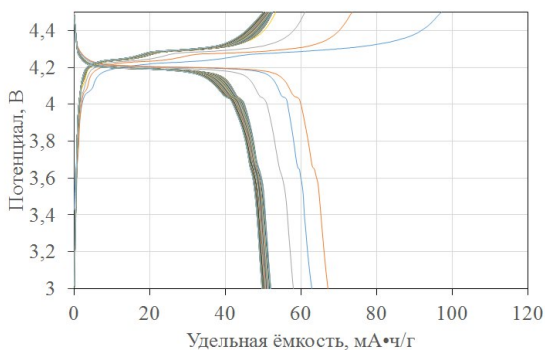


Рис.1. Зарядно-разрядные кривые LiVPO_4/C -электрода: 1 – 3 циклы: плотности тока 0.1С, 0.2С, 0.5С, все последующие циклы –1С. 1С соответствует плотности тока 156 мА/г.

Дальнейшая разработка электродного материала на основе LiVPO_4/C предусматривает проведение второго этапа с нагревом до температуры выше 750°С, а также частичное замещение ванадия алюминием с получением продукта состава $\text{LiAl}_x\text{V}_{1-x}\text{PO}_4$ [3].

Литература

- Whittingham M.S. Lithium Batteries and Cathode Materials // Chem. Rev. 2004.V.104.P.4271–4301
- Chen J. Recent Progress in Advanced Materials for Lithium Ion Batteries // Materials 2013.V.6.P.156-183
- Shengkui Z., Zhoulanl Y., Zhixing W, Qiyan C. Synthesis and electrochemical properties of Al-doped LiVPO_4 cathode materials for lithium-ion batteries // Rare metals 2007.V.26.P. 445-449.

МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ СИСТЕМЫ КАРБОНАТ ЛИТИЯ — РУТИЛ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПЕНТАТИТАНАТА ЛИТИЯ ДЛЯ ЭНЕРГОАККУМУЛИРУЮЩИХ УСТРОЙСТВ

Махов Д.В., Ушаков А.В.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: dmakhov96@mail.ru

Современный рост технологий в области электроники влечёт за собой растущую потребность в портативных источниках электроэнергии, таких как аккумуляторы. Основные преимущества литий-ионных аккумуляторов перед другими системами заключаются в высокой плотности накапливаемой энергии (100–150 Вт·ч/кг) и, соответственно, малой массе энергоаккумулирующего устройства, в числе возможных рабочих циклов заряда/разряда (до 1000), в широком диапазоне рабочих температур (от -20 до +60°C), а также в отсутствии необходимости периодического обслуживания и в некоторых других аспектах [1].

Традиционный литий-ионный аккумулятор состоит из функциональных материалов: положительного электрода, в качестве которого выступает слоистый кобальтат(III) лития LiCoO_2 , обладающий способностью обратимо отдавать литий; отрицательного электрода, роль которого исполняет графит С, способный к обратимому внедрению лития; электролита, представляющего собой либо раствор соли лития в смеси органических растворителей, либо литий-проводящий полимер.

Совершенствование каждого функционального составляющего влечёт за собой улучшение всей литий-ионной энергоаккумулирующей системы. Поэтому разработка и оптимизация электродных материалов является перспективным направлением в области разработки литий-ионных систем.

Для получения электродных материалов среди прочих способов выделяется твёрдофазный метод с предварительной механической активацией исходных веществ, которая позволяет уменьшить температуру и длительность высокотемпературной стадии синтеза [2]. Управлением любых из параметров синтеза можно определять электрохимические свойства конечного продукта, которые и представляют интерес при разработке электродных материалов. Для стадии механической активации, проводимой при комнатной

температуре, управляемыми являются длительность и интенсивность механического воздействия, а также состав дисперсионной среды. Для высокотемпературной стадии варьируемыми параметрами являются длительность, температура, скорости нагрева и охлаждения, количество ступеней, состав атмосферы. Оценка влияния каждого параметра в отдельности и их совместного влияния на электрохимические свойства конечного продукта требует постановки длительного и трудоёмкого эксперимента. Однако то, что в ходе механической активации в кристаллах исходных веществ накапливается избыточная энергия в форме дефектов, которая определяет параметры последующей высокотемпературной стадии, позволяет рассматривать уровень этой избыточной энергии как совокупный параметр, выявление максимума которого позволит существенно повысить эффективность проводимой оптимизации.

Цель данной работы заключалась в рассмотрении возможности применения рентгенофазового анализа для оценки уровня избыточной энергии исходных веществ, накапливаемой в результате их механической активации. В качестве объекта исследования выбрана система карбонат лития – рутил, подвергающаяся обработке в среде ацетона и служащая исходной для получения пентатитаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Выбор обусловлен, во-первых, осуществляемой авторами работы разработкой данного электродного материала и, во-вторых, в крайне медленном химическом взаимодействии между компонентами в условиях механической обработки, дающем возможность точнее наблюдать влияние параметров механической активации на уровень избыточной энергии в исходных веществах.

При решении поставленной задачи порции смеси карбонат лития – рутил в среде ацетона подвергали механической активации в планетарной мельнице-активаторе АГО-2 с разной интенсивностью (частотой вращения ротора, 340–780 об/мин) и длительностью (0–40 мин) обработки, после чего смесь сушилась на воздухе. Для оценки уровня избыточной энергии кристаллических компонентов смеси была произведена регистрация рентгенограмм (рисунок 1), анализ которых показал неизменность фазового состава, а также уширение пиков кристаллических фаз относительно исходного состояния. Это уширение сопоставлялось с уровнем накопленной избыточной энергии.

Результаты проведённого анализа (таблица 1) позволяют заключить, что для системы рутил – карбонат лития, предназначенной для получения $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, при умеренной интенсивности механического воздействия в среде ацетона его длительность не оказывает значимого

влияния на уровень избыточной энергии (достаточно одной минуты); уменьшение частоты вращения приводит к некоторому увеличению значения этого параметра.

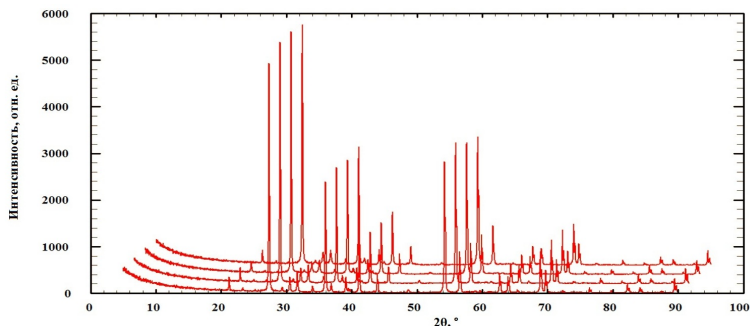


Рисунок 1. Рентгенограммы смесей карбоната лития и рутила (со стехиометрией $2\text{Li}_2\text{CO}_3 + 4\text{TiO}_2$), подвергнутых механической активации в среде ацетона. Смещению дифрактограмм вправо и вверх соответствует увеличение длительности обработки при частоте вращения ротора мельницы 560 об/мин в ряду 1, 5, 20, 40 мин.

Таблица 1. Влияние режима механической активации смеси ($2\text{Li}_2\text{CO}_3 + 4\text{TiO}_2$) на ширину дифракционных пиков рутила

Режим механической активации		Ширина пиков рутила, $\beta_{\text{обр.}}, ^\circ$
Интенсивность (частота вращения ротора), об/мин	Длительность, мин	
без активации		0.068 ± 0.003
560	1	0.113 ± 0.004
560	5	0.106 ± 0.002
560	20	0.104 ± 0.003
560	40	0.107 ± 0.002
340	20	0.124 ± 0.003

Проведённый эксперимент также показывает, что анализ уширения пиков на дифрактограммах систем, подвергнутых механической обработке, является приемлемым инструментом для оценки уровня накопленной избыточной энергии, и данный подход планируется применять в дальнейшем при разработке других электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов.

Список литературы

1. Кедринский И.А., Яковлев В.Г. Li-ионные аккумуляторы. Научно-популярное издание. — Красноярск: "Платина", 2002 г.— 268 с., ил.
2. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твёрдофазных материалов : учеб. пособие / Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев. – М. : Изд-во Моск. Ун-та : Наука, 2006. – 400 с.

КОНВЕРСИЯ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА, В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ЭНЕРГИЮ С ПОМОЩЬЮ МИКРОБНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

Мещерякова М.О., Карамышева Л.В., Казаринов И.А.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н. Г. Чернышевского».
410012, Россия, Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: kazarinovia@mail.ru

Промышленные сточные воды являются идеальным сырьём для биобработки, поскольку они содержат высокие уровни легко деградируемого органического материала, что приводит к экономической выгоде даже когда требуется подогревание жидкости.

Кроме того, они уже имеют высокое содержание воды, что исключает необходимость её добавления. Такие сточные воды – потенциальные объекты переработки, из которых можно получать биоэнергию и биохимикаты. Восстановление энергии и ценных продуктов могло бы частично скомпенсировать стоимость обработки сточных вод и несколько уменьшить нашу зависимость от ископаемого топлива.

Есть несколько биологических стратегий обработки промышленных и сельскохозяйственных сточных вод [1]:

1. очистка сточных вод с помощью микробных топливных элементов (МТЭ);
2. метаногенное анаэробное ферментативное расщепление органических веществ в сточных водах;
3. ферментативное производство водорода из сточных вод;
4. биологическое химическое производство.

Три из этих стратегий приводят к выработке биоэнергии (электричество, метан, водород), а четвёртая - к ферментативному получению биохимикатов. Однако для внедрения каждой из этих технологий существуют научно-технические проблемы, важнейшей из которых является подбор соответствующих микробиологических систем.

В работе показаны возможности получения электрической энергии при очистке сточных вод, содержащих органические вещества, с помощью микробных топливных элементов.

Изучено биоэлектрокаталитическое окисление разных органических субстратов (глюкозы, лимонной кислоты и сахарозы) с помощью бактериальных клеток *Escherichia coli*. Показано, что скорость биоэлектрохимического окисления исследуемых органических субстратов зависит от концентрации введенного в систему медиатора. При увеличении концентрации бактериальных клеток *Escherichia coli* также наблюдается увеличение плотности тока максимума на вольтамперных кривых. Самое большое увеличение скорости электрохимического окисления при увеличении концентрации клеток наблюдалось в экспериментах, в которых в качестве субстрата использовалась сахароза.

Установлено, что микроорганизмы *Escherichia coli* являются эффективным катализатором для биоэлектрохимической конверсии сточных вод, содержащих пищевые отходы. При решении практических задач для повышения эффективности очистки стоков от органических веществ необходима оптимизация биоэлектрохимической системы, как по концентрации медиатора, так и по концентрации бактериальных клеток, либо концентрация клеток должна быть в избытке.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКТИВНЫХ МАСС И ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ КАДМИЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Тыщицкая К.А., Казаринов И.А.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: kazarinovia@mail.ru

Нестабильность разрядных характеристик кадмиевых электродов также существенно зависит и от физико-химических характеристик исходных компонентов активной массы: оксида кадмия, свойств активирующих и технологических добавок [1].

Поэтому целью работы явилось определение физико-химических свойств производственных порошков оксида кадмия, гидроксида никеля (II), изучение влияния дисперсности порошков гидроксида никеля (II) на электрохимические характеристики кадмиевых электродов.

Исследования физико-химических свойств производственных образцов оксида кадмия показали: по химическому и фазовому составу все исследуемые образцы оксида кадмия практически не различаются между собой и представляют чистую, хорошо окристаллизованную фазу оксида кадмия. Существенные различия наблюдаются в дисперсном составе исследуемых образцов оксида кадмия: величина удельной поверхности по БЭТ изменяется в пределах от 1.9 до 4.2 м²/г.

Физико-химические характеристики исходных образцов оксидов кадмия не существенно влияют на расформируемость и электрохимические свойства изготовленных из них кадмиевых электродов. Это связано, прежде всего, с тем, что оксид кадмия при погружении электродов в щелочной электролит претерпевает глубокие физико-химические превращения, приводящие к продуктам, которые могут мало различаться по электрохимическим свойствам.

Проведенные исследования по влиянию диспергирования на физико-химические характеристики (прежде всего, дисперсность) исходного гидроксида никеля (II) показали, что существенное изменение фракционного состава суспензии гидроксида никеля (II) происходит после диспергирования ее в шаровой планетарной мельнице: содержание высокодисперсных фракций (1–5 мкм) достигает 50–60 %; практически исчезает крупнодисперсная фракция (более 50 мкм). Ультразвуковая обработка суспензии образца гидроксида никеля (II) приводит к незначительному увеличению высокодисперсных фракций (1–5 мкм). При этом относительное содержание крупнодисперсной фракции (более 50 мкм) остается практически неизменным.

Изучение влияния дисперсности гидроксида никеля (II) на электрохимические характеристики порометаллических кадмиевых электродов, проведенное в макетах никель-кадмиевых аккумуляторов показало, что дисперсность гидроксида никеля (II), используемого в качестве активирующей добавки, является определяющим параметром, а оптимизируя его можно получать высокие разрядные характеристики кадмиевых электродов ($K_{исп}$ кадмия более 60–65%). Получение активных фракций (высокодисперсных) гидроксида никеля (II) можно осуществлять как, оптимизируя условия его синтеза, так и используя различные технологии диспергирования.

ЭЛЕКТРОЛИТ ХРОМИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСОФОРМИАТА ХРОМА (III)

Шиляева К.С.¹, Киселева Г.В.², Нечаев А.В.¹

¹Уральский федеральный университет,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28.

²Уральский лесотехнический университет,
620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37.

E-mail: a.v.nechaev@urfu.ru

В настоящее время при электроосаждении хрома из его трехвалентных соединений рекомендуется вводить органические комплексообразователи: муравьиную, винную, лимонную, щавелевую кислоты, из которых наиболее перспективной можно считать муравьиную кислоту.

В работе рассматриваются вопросы создания сухих композиций для электролитов хромирования на основе солей трехвалентного хрома. Замена традиционно применяемых в электролитах хромирования муравьиной кислоты, сульфата хрома (III) или хромокалиевых квасцов на формиаты хрома (III) позволит уменьшить количество выделяемых при электролизе токсичных соединений, в несколько раз снизить трудоемкость приготовления электролита хромирования и значительно сократить время подготовки гальванической ванны к работе.

В качестве хромсодержащего соединения было предложено использовать основной формиат хрома (III). Гидроксоформиат хрома (III) был синтезирован в УГЛТУ на кафедре химии при взаимодействии водных растворов оксида хрома (VI) с муравьиной кислотой. Продукты синтеза содержат различное количество гидроксильных групп, приходящихся на моль хрома, и могут быть представлены общей формулой $\text{Cr}(\text{OH})_{2h}(\text{HCOO})_{3-3h}$, где h – основность, определяемая как мольная доля гидроксогрупп в соединении, отнесенная к их количеству в гидроксиде хрома (III). По данным рентгеновского фазового, химического и термогравиметрического анализов основу кристаллической структуры составляет соединение, отвечающее валовому составу $\text{Cr}_2(\text{OH})_3(\text{HCOO})_{3,2} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Поляризационные измерения и спектрофотометрические исследования растворов хромирования, приготовленного на основе основного формиата хрома (III) позволило предположить, что основным фактором определяющим скорость процесса восстановления хрома (III)

является строение комплексных ионов, участвующих в электродном процессе. Выявлена взаимосвязь между электрохимическими параметрами процесса восстановления хрома (III) и характеристиками растворов для хромирования на основе основного формиата хрома (III)..

С целью получения качественных хромовых покрытий нами было изучено влияние концентрации основного формиата хрома (III) , сульфаты натрия, борной кислоты в широком интервале плотностей тока на выход хрома по току и рассеивающую способность электролита (по Хуллу). Исследование зависимости кроющей способности электролита и выхода по току хрома от рН электролита показали, что в области рН 2-2,4 при невысокой кроющей способности электролита выход по току хрома при определенных значениях плотности тока и температуры может достигать 18%. С уменьшением кислотности кроющая способность электролита возрастает, а выход по току хрома уменьшается. Выход по току хрома уменьшается и в ходе электролиза, что связано, возможно, с повышением рН раствора в прикатодной области. Следовательно, кислотность электролита определяет характер зависимости выхода по току от катодной плотности тока.

Но основе проведенных исследований был установлен оптимальный состав электролита и режим электролиза, а также диапазон плотностей тока для получения качественных хромовых покрытий, определена рассеивающая способность электролита. Для электроосаждения хрома из формиатных электролитов наиболее оптимальным следует считать диапазон плотностей тока 10-30 А/дм². При этом удается получить блестящие осадки хрома толщиной до 10-15 мкм.

Введение в состав электролита смачивателя и блескообразователя в качестве регуляторов структурно-химических образующейся в приэлектродной зоне пленки гидроксида хрома способствует улучшению внешнего вида получаемых осадков хрома, повышает степень равномерности получаемых гальванических покрытий. Полученные осадки хрома являются компактными, равномерными, блестящими, обладают хорошей адгезией к основе и могут быть использованы в качестве защитно-декоративных покрытий для различных изделий, применяемых в промышленности и народном хозяйстве.

Электролит хромирования на основе трехвалентного хрома прошел процесс апробации в промышленных условиях на одном из предприятий Челябинской области.

Секция
КОМПЬЮТЕРНАЯ ХИМИЯ.
СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ
СПОСОБНОСТЬ

СТАБИЛИЗАЦИЯ СВОБОДНОГО РАДИКАЛА ДФПГ: АССОЦИАЦИЯ В ДИМЕРЫ И СОЛЬВАТАЦИЯ

Белобородая А.С.¹, Цымбал О.А.¹, Панкратов А.Н.¹, Цивилева О.М.²

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского,
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: nastya365@mail.ru

²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН,
410049, г. Саратов, проспект Энтузиастов, 13.

Нами были отмечены такие факторы стабилизации свободного радикала ДФПГ [1], обуславливающие возможность использования ДФПГ в качестве аналитического реагента (в частности, для установления антиоксидантного статуса биологических объектов), как делокализация электронной [2] и спиновой [3] плотности, отрицательный натуральный заряд на атомах азота – радикальном и аминном центрах [2], а также стерическое экранирование последних [4].

На основе данных работ [5-10] можно назвать ещё два фактора стабилизации радикала ДФПГ: димеризацию (по крайней мере в монокристаллах) [5, 6, 8] и сольватацию.

Сольватируется ДФПГ, во-первых, бензолом C_6H_6 [6, 10] и сероуглеродом CS_2 [98]). Так, измерены низкотемпературная теплоёмкость и магнитная восприимчивость комплекса ДФПГ с бензолом [96]. Монокристаллы ДФПГ, полученные из диэтилового эфира $(CH_3CH_2)_2O$ и сероуглерода CS_2 , были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, спектроскопии ИК и ЭПР, SQUID-магнетометрии. Рентгеноструктурный анализ и ИК спектры показали, что из эфира ДФПГ кристаллизуется в свободной от растворителя форме (ДФПГ1), в то время как из сероуглерода изолируется сольват (ДФПГ2) состава $4ДФПГ \cdot CS_2$ [8]. Каждая из форм ДФПГ1 и ДФПГ2 ассоциирована в монокристаллах в антиферромагнитные димеры [8] с сохранением радикального характера ДФПГ, то есть без спаривания спинов электронов и образования новой связи N-N.

Свободный радикал ДФПГ – полярная молекулярная система. По данным нашего квантовохимического расчёта на уровне UB3LYP/6-311++G(3df,3pd), её дипольный момент составляет 6.847 D. Следовательно, значительную роль в формировании димера играют электростатические силы (электростатическое диполь-дипольное взаимодействие).

Кроме того, несомненно проявляется межмолекулярное ван-дер-ваальсово взаимодействие между мономерами, имеющее три составляющие: ориентационное, индукционное (поляризационное) и дисперсионное (лондоновское) взаимодействие.

Во-вторых, обсуждено влияние сольватационных эффектов на вольтамперометрические характеристики и электронные абсорбционные спектры ДФПГ в ацетонитриле $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$, бензонитриле $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{N}$, ацетоне $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$, *N,N*-диметилформамиде $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, *N,N*-диметилацетамиде $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, нитрометане CH_3NO_2 , нитробензоле $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, метаноле CH_3OH , этаноле $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 2-пропаноле $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, диметилсульфоксиде $(\text{CH}_3)_2\text{S}\rightarrow\text{O}$ [7].

Наконец, сольватацией объясняется дифференциальное электрохимическое поведение ДФПГ в различных ионных жидкостях [9].

Литература

1. *Нонхелл Д., Теддер Дж., Уолтон Дж.* Радикалы / Пер. с англ. В.А. Смита. М.: Мир, 1982. 268 с. (*Nonhebel D.C., Tedder J.M., Walton J.C. Radicals. Cambridge; London; New York; Melbourne: Cambridge University Press, 1979. 200 p. (Cambridge chemistry texts).*)
2. *Белобородая А.С., Цымбал О.А., Панкратов А.Н., Цивилева О.М.* Стабилизация свободного радикала ДФПГ: делокализация электронной плотности // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сборник науч. трудов XI Всероссийской конфер. мол. учёных с международным участием. Саратов, октябрь, 2016 / Ред. коллегия: О.В. Федотова (отв. ред.), А.Б. Шиповская (зам. отв. ред.), Н.О. Гегель (отв. секретарь), А.А. Короновский, И.А. Казаринов, Р.И. Кузьмина, А.Н. Панкратов, Т.Ю. Русанова, С.Н. Штыков, Л.В. Гребенюк, И.В. Косырева. Саратов: Саратовский источник, 2016. С. 118-121.
3. *Белобородая А.С., Цымбал О.А., Панкратов А.Н., Цивилева О.М.* Стабилизация свободного радикала ДФПГ: спиновая плотность на атомах // Там же. С. 122-123.
4. *Белобородая А.С., Цымбал О.А., Панкратов А.Н., Цивилева О.М.* Стабилизация свободного радикала ДФПГ: стерическое экранирование реакционного центра // Там же. С. 124-126.
5. *Duffy W., Jr., Strandburg D.L.* Paramagnetism of Carbazyl and Hydrazyl Free Radicals // *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 46, № 2. P. 456-464.
6. *Duffy W., Jr., Strandburg D.L., Deck J.F.* Low Temperature Heat Capacity and Magnetic Susceptibility of the DPPH – Benzene Complex // *J. Chem. Phys.* 1978. Vol. 68, № 5. P. 2097-2104.
7. *Kalinowski M., Klimkiewicz J.* Solvation Effects in the Electrochemistry of Diphenylpicrylhydrazyl // *Monatsh. Chem.* 1983. Bd 114, № 10. S. 1035-1043.
8. *Žilić D., Pajić D., Jurić M., Molčanov K., Rakvin B., Planinić P., Zadro K.* Single Crystals of DPPH Grown from Diethyl Ether and Carbon Disulfide Solutions – Crystal Structures, IR, EPR and Magnetization Studies // *J. Magn. Reson.* 2010. 207, № 1. P. 34-41.
9. *Taylor A., Puttick S., Licence P.* Probing Solvation in Ionic Liquids via the Electrochemistry of the DPPH Radical // *J. Amer. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, № 38. P. 15636-15639.
10. Реакция сольватации радикалов // Справочник химика 21: Химия и химическая технология. [Электронный ресурс]. URL: <http://chem21.info/info/1038943>; <http://www.chem21.info/info/1038943>.

АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ КУЛЬТУРАЛЬНЫХ ЖИДКОСТЕЙ 12 ШТАММОВ МАКРОБАЗИДИОМИЦЕТОВ С ДОБАВКАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СЕЛЕНА

Белобородя А.С.¹, Древко Я.Б.², Цивилева О.М.³, Панкратов А.Н.¹

¹ ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012 Саратов, ул. Астраханская, 83.

E-mail: nastya365@mail.ru

²Саратовский государственный аграрный университет
имени Н.И. Вавилова
410012, г. Саратов, Театральная пл., 1

³Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН,
410049, г. Саратов, проспект Энтузиастов, 13.

Для направленного регулирования антиоксидантного статуса [1-3] культур макробазидиомицетов целесообразно на стадии глубинного культивирования вводить в состав питательных сред химические эффекторы – антиоксиданты в количестве, способствующем повышению стрессоустойчивости [1-3].

Одним из показателей антиоксидантного действия служит антирадикальная активность, определяемая спектрофотометрическим методом по реакции [4] с участием стабильного свободного радикала ДФПГ [5].

Цель настоящей работы – определение антирадикальной активности культуральных жидкостей штаммов некоторых макробазидиомицетов с добавками органических соединений селена.

Изучены 12 штаммов макробазидиомицетов – *Ganoderma applanatum* (трутовик плоский) 0154, *Ganoderma applanatum* SIE1304, *Ganoderma cattienensis* SIE1302, *Ganoderma colossus* SIE1301, *Ganoderma lucidum* (трутовик лакированный) 1315, *Ganoderma lucidum* SIE1303, *Ganoderma neojaponicum* SIEbgm, *Ganoderma valesiacum* 120702, *Grifola umbellata* (грифола зонтичная) 1622, *Lentinula edodes* (шиитакэ) 198, *Lentinula edodes* F-249, *Pleurotus ostreatus* (вешенка обыкновенная) 69.

Культуры грибов выращивали методом глубинного культивирования на среде состава, г/л: *D*-глюкоза – 20, дрожжевой экстракт – 0.75 без других добавок к питательной среде или с добавками (селеноорганическое соединение 1,5-дифенилселенопентандион-1,5 (диацетофенонилселенид, бис(бензоилметил)селенид, препарат ДАФС-25) $C_6H_5COCH_2SeCH_2COC_6H_5$, *L*-селеноцистин $[(SeCys)_2]$), являющийся формой существования сравнительно неустойчивого *L*-селеноцистеина

$\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2\text{SeH})\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{CH}_2\text{SeH})\text{COO}^-$, α -аминокислоты, остатки которых входят в состав глутатиона (γ -глутамилцистеинилглицина) – глицин (Gly) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$, L -глутаминовая кислота (Glu) $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})\text{COO}^-$ и L -цистеин (Cys) $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2\text{SH})\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{CH}_2\text{SH})\text{COO}^-$ в течение 28 суток при 25 °С в темноте. Использовали физиологическую концентрацию добавок (0.1 или 0.2 ммоль/л) диацетофенонилселенида и L -селеноцистина ($2.00 \cdot 10^{-4}$ моль/л), наблюдали одинаковую суммарную концентрацию в пересчёте на селен.

По данным нашего квантовохимического расчёта на уровне UB3LYP/6-311++G(3df,3pd), спиновая плотность в радикале ДФПГ в основном делокализована между двумя атомами азота – радикальным (0.335) и аминным (0.348). Это согласуется с данными спектроскопии ЭПР, согласно которым неспаренный электрон примерно в равной мере взаимодействует с обоими названными атомами азота, константы сверхтонкой структуры на которых соответственно равны 0.935 и 0.785 мТл [5].

Существенный избыток спиновой плотности на радикальном атоме азота обуславливает возможность взаимодействия (по типу рекомбинации) ДФПГ с радикалами, возникающими в грибных культурах в результате окислительного стресса.

Градуировочную характеристику для определения антирадикальной активности строили по стандартному веществу тролоксу (Trolox, 6-гидрокси-2,5,7,8-тетраметилхроман-2-карбоновая кислота).

Методом регрессионного анализа нами получены уравнение градуировочной зависимости процента ингибирования (I , %) от количества вещества тролокса (n , мкмоль) и обратное ему выражение:

Уравнение прямой для градуировочного графика: $I = bn$; $b = 2.804 \pm 0.086$ %/мкмоль; дисперсия адекватности: $S_0^2 = 2.593$ мкмоль²/%.

Обратное выражение для расчёта количества вещества n : $n = b'I$;

$b' = 0.3561 \pm 0.0110$ мкмоль/%; дисперсия адекватности: $S_0'^2 = 0.3293$ мкмоль²/%.

Общие параметры двух взаимно обратных зависимостей $I = bn$ и $n = b'I$: коэффициент корреляции К. Пирсона: $r = 0.9972$;

величина достоверности линейной аппроксимации, полученная с использованием программного пакета Microsoft Excel: $R^2 = 0.9943$.

Найдено содержание антиоксидантов в культуральных жидкостях макробазидиомицетов.

Выяснено, что в первой группе образцов, где использовались комбинации веществ-добавок: 1) Gly, Glu, Cys и 2) Gly, Glu, Cys, (SeCys)₂, добавляемые соединения приводят практически к

одинаковому возрастанию антирадикальной активности культуральных жидкостей обоих изученных штаммов макробазиномицета *Lentinula edodes*. На остальные грибы (все исследованные нами штаммы *Ganoderma applanatum* и *Ganoderma lucidum*) добавки оказывают отрицательные эффекты.

Что касается второй группы образцов, добавка комбинации соединений “препарат ДАФС-25, Gly, Glu, Cys” приводит к положительному воздействию на антирадикальную активность культуральных жидкостей *Ganoderma cattienensis* SIE1302 и *Ganoderma applanatum* SIE1304; на антирадикальную активность культуральных жидкостей остальных макробазиномицетов названный набор веществ практически не влияет (*Ganoderma applanatum* SIE1304, *Ganoderma valesiacum* 120702, *Ganoderma lucidum* SIE1303) или оказывает незначительное отрицательное влияние (*Ganoderma neojaponicum* SIEbgm, *Ganoderma colossus* SIE13011, *Pleurotus ostreatus* 69 (вешенка обыкновенная), *Lentinula edodes* 198, *Grifola umbellata* 1622).

Добавка набора “препарат ДАФС-25, Gly, Glu, Cys, (SeCys)₂” вызывает рост антирадикальной активности культуральных жидкостей *G. cattienensis* SIE1302, *G. applanatum* SIE1304, *G. applanatum* SIE130 и *L. edodes* 198, а на среды остальных культур не воздействует (*G. valesiacum* 120702, *G. lucidum* SIE1303) либо влияет отрицательно (*G. neojaponicum* SIEbgm, *G. colossus* SIE13011, *P. ostreatus* 69, *Gr. umbellata* 1622).

Наибольшая разность значений антирадикальной активности культуральных жидкостей макробазиномицетов второй группы, по сравнению с образцами без добавок, наблюдается при добавлении в среду культивирования совокупности веществ “препарат ДАФС-25, Gly, Glu, Cys, (SeCys)₂”. Это может объясняться синергетическим эффектом, вызванным присутствием одновременно двух добавок, содержащих селен.

Литература

1. Vertuani S., Angusti A., Manfredini S. The Antioxidants and Pro-Antioxidants Net-work: An Overview // Current Pharmaceutical Design. 2004. Vol. 10, № 14. P. 1677-1694.
2. Apel K., Hirt H. Reactive Oxygen Species: Metabolism, Oxidative Stress, and Signal Transduction // Annu Rev. Plant Biol. 2004. Vol. 55. P. 373-399.
3. Mishra V., Shah Ch., Mokashe N., Chavan R., Yadav H., Prajapati J. Probiotics As Potential Antioxidants: A Systematic Review // J. Agric. Food Chem. 2015. Vol. 63, № 14. P. 3615-3626.
4. Субгатуллина Г.В., Хаертдинова Л.П., Гумерова Е.А., Акулов А.Н., Костюкова Ю.А., Никонорова Н.А., Румянцева Н.И. Методы определения редокс-статуса культивируемых клеток растений. Казань: Казанск. (Приволжский) Федеральный ун-т, Биолого-почвенный ф-т, кафедра генетики, 2011. 61 с.
5. Нонхибел Д., Теддер Дж., Уолтон Дж. Радикалы / Пер. с англ. В.А. Смита. М.: Мир, 1982. 268 с. (Nonhebel D.C., Tedder J.M., Walton J.C. Radicals. Cambridge; London; New York; Melbourne: Cambridge University Press, 1979. 200 p. (Cambridge chemistry texts)).

ГИБРИДНОЕ СОСТОЯНИЕ ОРБИТАЛЕЙ НЕПОДЕЛЁННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР АТОМОВ КИСЛОРОДА МОЛЕКУЛЫ 3-МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАН-1,2-ДИОНА КАК ПРЕДПОСЫЛКА ЕГО РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Головлёва С.Е.¹, Панкратов А.Н.¹, Цивилева О.М.²

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: svetlana.golovlyova96@gmail.com

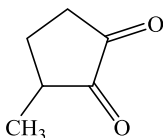
²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН
410049, г. Саратов, проспект Энтузиастов, 13.

Корилон (кетонаром, циклотен, 3-метилциклопентан-1,2-дион, метилциклопентенолон) [1] – вкусовое и биологически активное вещество, проявляющее также некоторые другие практически полезные свойства. Вероятно, через него опосредуется действие различных фенольных антиоксидантов на грибные культуры.

Корилон относится к числу 1,2-дикарбонильных соединений. Именно 1,2- и 1,3-дикарбонилы являются важнейшими интермедиатами реакции пероксидного окисления липидов, обуславливающей окислительный стресс в клетках живых организмов [2-8].

Для корилона характерна кето-енольная таутомерия [1].

Цель настоящей работы – квантовохимическое ВЗЛР/6-311++G(3df,3pd)-обоснование реакционной способности 3-метилциклопентан-1,2-диона (диоксоттаутомера корилона):



в реакциях с участием неподелённых пар электронов атомов кислорода.

NBO-анализ позволил установить, что заселённость орбиталей несвязывающих (неподелённых) электронных пар (*lone pair*, LP) обоих атомов кислорода близка к 2 (таблица), что находится в соответствии с заложенной в NBO-подходе идее локализации молекулярных орбиталей.

Таблица

Заселённость и гибридное состояние орбиталей
несвязывающих электронных пар атомов кислорода по данным NBO-анализа

Орбиталь*	Заселённость	Характер гибридизации, %			
		<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
LP(1) O1	1.980	56.04	43.82	0.13	0.00
LP(2) O1	1.870	0.00	99.65	0.34	0.01
LP(1) O2	1.980	56.26	43.61	0.13	0.00
LP(2) O2	1.869	0.01	99.63	0.35	0.01

*Цифры 1 и 2 в скобках – индексы для нумерации молекулярных орбиталей. Цифрой 1 обозначен атом кислорода карбонильной группы, ближайшей к метильной

Одна из неподелённых пар электронов обоих атомов кислорода носит заметный и *s*-, и *p*-характер, с преобладанием первого. Другая несвязывающая электронная пара каждого из кислородных атомов имеет почти чистый *p*-характер, с примесью *d*-составляющей. Вклад *f*-компоненты во всех случаях практически отсутствует (таблица).

В связи с тем, что одна из несвязывающих пар электронов каждого карбонильного атома кислорода имеет существенно смешанный характер, обусловленный вкладами атомных *s*- и *p*-орбиталей, то эту молекулярную орбиталь можно отождествить с *sp*-гибридизованной.

Гибридная атомная *sp*-орбиталь в силу своей асимметрии характеризуется меньшей диффузностью пространственного распределения электронного заряда, то есть большей концентрацией электронной плотности в выделенном направлении по сравнению с чистыми атомными орбиталями, включая *p*-орбиталь. Поэтому именно *sp*-гибридизованная орбиталь LP(1) предпочтительно задействована в протонировании (в частности, в процессе таутомеризации), взаимодействии с жёсткими (прежде всего заряженными) электрофилами и координации с ионами металлов – жёсткими кислотами Дж.Н. Льюиса [9-15].

Результаты проведённого квантовохимического исследования помогут разобраться в сущности биохимического действия корилона, послужат основой для молекулярного дизайна 1,2-дикарбонильных соединений с заданными протолитическими, таутомерными, хелатообразующими, аналитическими свойствами.

Литература

1. Елизарова А.Н. Химия циклопентенонов / Отв. ред. А.А. Ахрем. М.: Наука, 1966. 288 с.
2. Владимиров Ю.А., Арчаков А.И. Перекисное окисление липидов в биологических мембранах / Отв. ред. Г.М. Франк. М.: Наука, 1972. 252 с.
3. Свободнорадикальное окисление липидов в норме и патологии: Материалы симпозиума. Москва, 2-4 июня, 1976 / Отв. ред. Ю.М. Петрусевич. М.: Наука. Гл. ред. восточ. лит., 1976. 200 с.

4. Барабой В.А., Орёл В.Э., Карнаух И.М. Перекисное окисление и радиация / Отв. ред. Д.М. Гродзинский. Киев: Наук. думка, 1991. 256 с.
5. Волкова Н.П., Воспелникова Н.Д., Силаева С.А., Голенченко В.А., Рубцова Г.В., Павлова Н.А., Авдеева Л.В., Губарева А.Е., Алейникова Т.Л., Воробьева С.А., Андрианова Л.Е., Силюянова С.Н., Лесничук С.А., Осипов Е.В., Лихачёва Н.В., Корлякова О.В., Зезеров Е.Г., Титова Т.А. Биохимия. Краткий курс с упражнениями и задачами / Под ред. Е.С. Северина, А.Я. Николаева. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2005. 448 с. (XXI век).
6. Алейникова Т.Л., Авдеева Л.В., Андрианова Л.Е., Бедушкина Н.Н., Волкова Н.П., Воробьева С.А., Голенченко В.А., Губарева А.Е., Корлякова О.В., Лихачева Н.В., Павлова Н.А., Рубцова Г.В., Силаева С.А., Силюянова С.Н., Титова Т.А. Биохимия / Под ред. Е.С. Северина. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2006. 784 с.
7. Владимиров Ю.А., Потапенко А.Я. Физико-химические основы фотобиологических процессов. М.: Дрофа, 2006. 287 с.
8. Lipid Peroxidation / M. Repetto, J. Semprine, A. Boveris, V.D. Kancheva, O.T. Kasaikina, H. Ali Hassan, M. Abd El-Aal, P.M. González, N.E. Piloni, S. Puntarulo, M. Ilie, D. Margină, J. Sochor, B. Ruttkay-Nedecky, P. Babula, V. Adam, J. Hubalek, R. Kizek, B. Kaurinovic, M. Popovic, N. Fagali, A. Catalá, N. Mimica-Dukić, N. Simin, E. Svirčev, D. Orčić, I. Beara, M. Lesjak, B. Božin, K. Jaarin, Y. Kamisah, T. Toyosaki, G. Nieto, G. Ros, J.G. Kiang, R. Fukumoto, N.V. Gorbunov, M.A. Rossi, Y.G. Özkaya, M.C. Carrillo, M. de Luján Alvarez, J.P. Parody, A.D. Quiroga, M.P. Ceballos, T. Sousa, J. Afonso, A. Albino-Teixeira, F. Carvalho, J.C. Fantinelli, I.A. Pérez-Núñez, L.F. González Arbeláez, S.M. Mosca, N.J. Pillon, Ch.O. Soulage, A. Naudí, M. Jové, V. Ayala, O. Ramírez, R. Cabré, J. Prat, M. Portero-Otin, I. Ferrer, R. Pamplona, B. Kisic, D. Miric, L. Zoric, A. Ilic, I. Shimizu, N. Shimamoto, K. Saiki, M. Furujo, K. Osawa, N.P. Kanunnikova, N.Z. Bashun, A.G. Moiseenok, M.C. Vagula, E.M. Konieszko; Edited by A. Catalá. InTech, 2012. 546 p. Электронный вариант: [Электронный ресурс]. URL: <http://www.intechopen.com/books/lipid-peroxidation>.
9. Klopman G. Chemical Reactivity and the Concept of Charge- and Frontier-Controlled Reactions // J. Amer. Chem. Soc. 1968. Vol. 90, № 2. P. 223-234.
10. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Пер. с англ. Л.Ю. Аликберовой, Н.И. Козловой, Н.С. Рукк, Е.В. Савинкиной, А.А. Цветкова; Под общ. ред. Б.Д. Стёпина, Р.А. Лидина. М.: Химия, 1987. 696 с. (Huheey J.E. Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity. N.Y.; Cambridge; Philadelphia; San Francisco; L.; Mexico City; São Paulo; Sydney: Harper & Row, Publishers, 1983. Более позднее издание: Huheey J.E., Keiter E.A., Keiter R.L. Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity. Prentice Hall, 1997. 964 p.)
11. Луи А., Чубар Б. Солевые эффекты в органической и металлоорганической химии / Пер. с фр. А.К. Шиловой; Под ред. А.Е. Шилова; Предисл. Р. Коррю. М.: Мир, 1991. 376 с. (Loupy A., Tchoubar B. Effets de Sels en Chimie Organique et Organométallique / Préface R. Corriu. Paris: Dunod Université, 1988. Более позднее издание: Loupy A., Tchoubar B. Salt Effects in Organic and Organometallic Chemistry / Preface R. Corriu. Weinheim; N.Y.: VCH, 1992. 315 p.)
12. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Строение, реакционная способность и механизмы реакций органических соединений. Л.: Химия. Ленинградск. отд-ние, 1991. 560 с.
13. Горелик М.В., Эфрос Л.С. Основы химии и технологии ароматических соединений. М.: Химия, 1992. 640 с.
14. Панкратов А.Н. Кислоты и основания в химии. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 2006. 196 с.
15. Fleming I. Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions: Student Edition. L., UK: John Wiley & Sons, Ltd., 2009. 378 p.

**НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА
3-МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАН-1,2-ДИОНА
В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ
ПО ДАННЫМ КВАНТОВОХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ
В РАМКАХ МОДЕЛИ ПОЛЯРИЗУЕМОГО КОНТИНУУМА**

Головлёва С.Е.¹, Панкратов А.Н.¹, Цивилева О.М.²

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: svetlana.golovlyova96@gmail.com

²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, 410049 Саратов, проспект Энтузиастов, 13.

Для более глубокого понимания реакционной способности корилона, механизмов действия его как вкусового, биологически активного вещества, механизмов проявления других ценных свойств корилона необходимо изучение его в различных по полярности средах.

Цель настоящей работы – квантовохимическая (на уровне теории $V3LYP/6-311++G(3df,3pd)$) оценка термодинамических характеристик и дипольного момента молекулы 3-метилциклопентан-1,2-диона (диоксотаутомера корилона) в газовой фазе и в среде растворителей, учитываемых методом самосогласованного реактивного поля (SCRF) в рамках модели поляризуемого континуума (PCM).

На рисунке 1 представлена названная молекула в оптимизированной конформации и натуральный заряд на атомах.

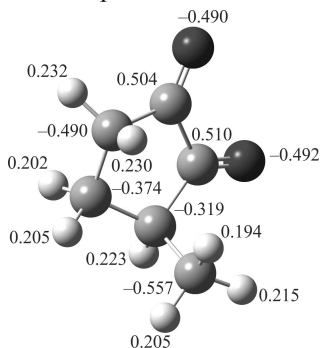


Рисунок 1. Натуральный заряд на атомах молекулы 3-метилциклопентан-1,2-диона.

Ярко выраженное разделение заряда приводит к значительной величине дипольного момента молекулы (в газовой фазе он составляет 5.068 D). Высокое значение момента диполя важнейшей причиной имеет векторное сложение диполей связей С=О. Большая величина дипольного момента приводит к тому, что молекула хорошо сольватируется полярными растворителями [1, 2].

В таблице 1 представлены обозначения рассчитанных нами свойств.

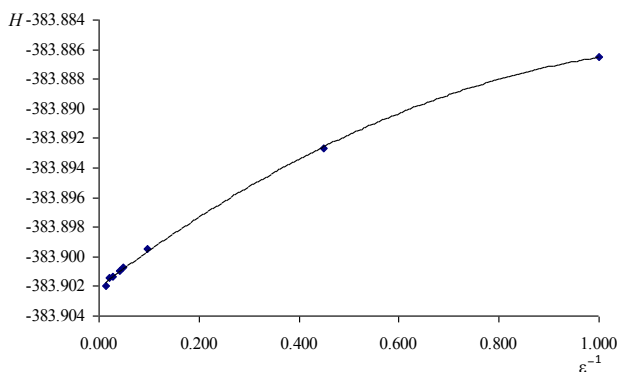
Таблица 1

Обозначения свойств диоксотаутомера корилона

Свойство (<i>P</i>)	Обозначение
Сумма электронной и термической энтальпии*	<i>H</i>
Сумма электронной и термической свободной энергии Дж.У. Гиббса*	<i>G</i>
Энергия взаимодействия поляризованного растворённого вещества с континуумом растворителя	<i>E</i>
Дипольный момент молекулы	μ

*С учётом энергии нулевых колебаний

С увеличением диэлектрической проницаемости растворителя происходит стабилизация молекулы (закономерно уменьшаются энергетические характеристики *H*, *G* и *E*) (рисунок 2).



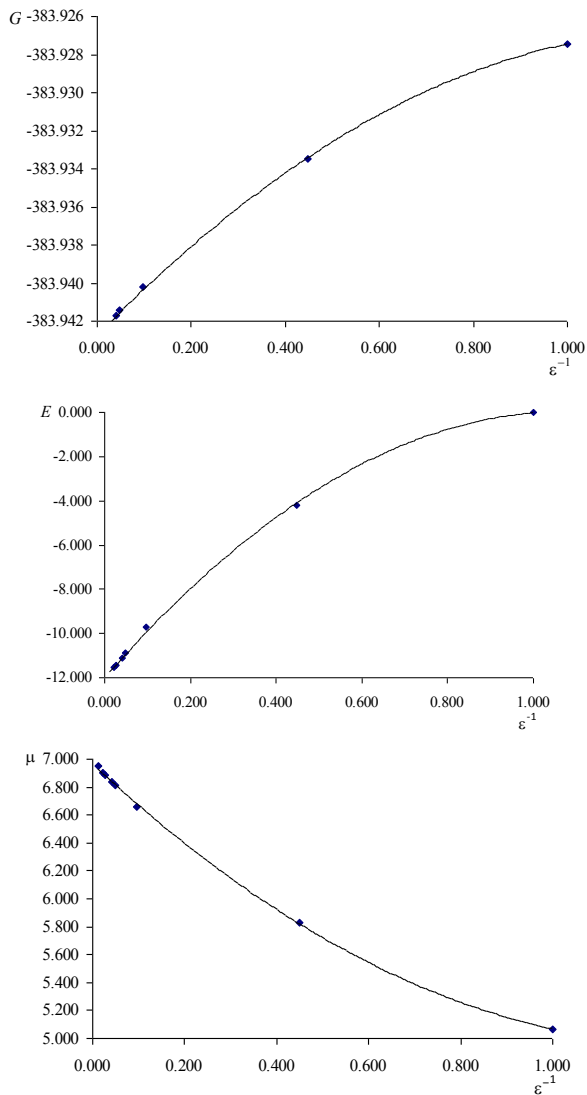


Рисунок 2. Зависимость свойств диоксотаутомера кориллона от обратной относительной диэлектрической проницаемости (ϵ^{-1}) растворителя.

Момент диполя закономерно возрастает с увеличением относительной диэлектрической проницаемости среды (рисунок 2). Под

действием полярных растворителей молекула существенно поляризуется.

Зависимость каждого из свойств $P = H, G, E, \mu$ от обратной относительной диэлектрической проницаемости ϵ^{-1} хорошо аппроксимируется квадратичной функцией: $P = a + b\epsilon^{-1} + c\epsilon^{-2}$ (таблица 2).

Таблица 2

Зависимость различных свойств (P) диоксотаутомера **1** корилона от относительной диэлектрической проницаемости среды (ϵ)*

$$P = a + b\epsilon^{-1} + c\epsilon^{-2}$$

P	a	b	c
H , Хартри**	-383.9020 ± 0.0002 , Хартри	0.02553 ± 0.00203 , Хартри	-0.01002 ± 0.00203 , Хартри
G , Хартри**	-383.9427 ± 0.0002 , Хартри	0.02532 ± 0.00209 , Хартри	-0.01003 ± 0.00209 , Хартри
E , ккал/моль**	-12.0213 ± 0.2324 , ккал/моль	22.3064 ± 2.2331 , ккал/моль	-10.3018 ± 2.2342 , ккал/моль
μ , D**	6.965 ± 0.021 , D	-3.079 ± 0.197 , D	1.183 ± 0.197 , D

P	r	R^2	S_0^2
H , Хартри**	0.9894	0.9994	$2.77 \cdot 10^{-8}$
G , Хартри**	0.9891	0.9993	$2.94 \cdot 10^{-8}$
E , ккал/моль**	0.9816	0.9988	0.0335
μ , D**	-0.9902	0.9996	0.000260

* r – коэффициент корреляции К. Пирсона; R^2 – величина достоверности аппроксимации, полученная с использованием программного пакета Microsoft Excel; S_0^2 – дисперсия адекватности

**Хартри – атомная единица энергии (1 Хартри = $e^2/\text{Бор} = 627.5095$ ккал/моль $^{-1} = 2.6255 \cdot 10^3$ кДж/моль = 27.212 эВ = $2.1947 \cdot 10^5$ см $^{-1}$); e – атомная единица заряда (элементарный заряд $e = 1.60219 \cdot 10^{-19}$ Кл); Бор – атомная единица длины (радиус первой боровской орбиты: 1 Бор = $0.529177 \text{ \AA} = 5.29177 \cdot 10^{-11}$ м).

Зависимость P vs ϵ^{-1} не является линейной, поскольку вблизи молекулы растворённого вещества диэлектрическая проницаемость отличается от её значения в чистом растворителе. Кроме того, растворитель не является сплошной средой и обладает некоторой структурой, которая изменяется под действием молекул, при сольватации связывающих в той или иной степени молекулы растворителя [1].

Литература

1. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия. Ленинградск. отд-ние, 1990. 240 с.
2. Панкратов А.Н. Кислоты и основания в химии. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 2006. 196 с.

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЫ ДИОКСОТАУОМЕРА КОРИЛОНА

Головлёва С.Е.¹, Панкратов А.Н.¹, Цивилева О.М.²

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: svetlana.golovlyova96@gmail.com.

²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН,
410049 Саратов, проспект Энтузиастов, 13.

Для обоснования вкусовых и иных характеристик, реакционной способности, биологической активности кориллона [1], его роли в пероксидном окислении липидов [2-4], в проявлении фенольными соединениями антиоксидантных свойств необходима информация о геометрии и электронном строении молекул всех возможных тауомеров кориллона.

Цель настоящей работы – квантовохимическое ВЗЛР/6-311++G(3df,3pd)-рассмотрение (с привлечением NBO-анализа) пространственной и электронной структуры молекулы 3-метилциклопентан-1,2-диона (**1**) – диоксоатауомера кориллона.

Нами установлено, что молекула имеет неплоское строение (конформация, промежуточная между формами “полукресло” и “конверт”). Обсудим геометрические параметры изолированной молекулы, растворитель влияет на них незначительно. Валентные углы в цикле изменяются в интервале от 104.25 до 107.79°, их сумма – 530.35°, в то время как для планарного пятичленного кольца она имеет величину точно 540°.

Однако фрагмент O=C–C=O практически планарен, что создаёт наилучшие условия для сопряжения π -связей двух карбонильных групп.

Длина связей C=O – 1.199 и 1.198 Å (первым приведено значение для карбонильной группы C=O, ближайшей к метильной CH₃), связи C(O)–C(O) – 1.564 Å.

Изолированные связи C=O и C–C имеют типичную длину 1.215 ± 0.005 Å (в альдегидах и кетонах) и 1.537 Å (в алканах) соответственно [5].

Каждая обсуждённая здесь величина из [5] являет собой среднее значение, основанное на определении длины подобных связей во многих родственных молекулах.

Для связей C=O натуральный порядок (натуральный индекс К.Б. Уайберга) составляет 1.874 и 1.872, для связи C(O)–C(O) он равен 0.893.

Длина и натуральный порядок связей в молекуле 3-метилциклопентан-1,2-диона **1** свидетельствуют о невысокой степени делокализации π -электронной плотности в фрагменте O=C–C=O, несмотря на благоприятные конформационные условия для сопряжения.

Это подтверждается результатами наших расчётов на том же уровне V3LYP/6-311++G(3df,3pd) для модельных молекул этана CH₃CH₃ и ацетона (диметилкетон, 2-пропанон) (CH₃)₂C=O, в которых сопряжение отсутствует.

Корректность результатов квантовохимического исследования подтверждается воспроизведением равновесных конформаций модельных молекул (трансоидная форма с точечной группой симметрии D_{3D} для этана, ротамер с заслонённым взаимодействием H–C–C=O и симметрией C_{2V} для ацетона), а также согласием между экспериментальными и рассчитанными значениями геометрических параметров и дипольного момента модельных систем.

Расчитанные значения длина связей и (в скобках) натурального индекса К.Б. Уайберга оказались следующими: C=O в ацетоне 1.208 Å (1.817), C–C в ацетоне 1.514 Å (1.010), C–C в этане 1.526 Å (1.047), то есть близкими к аналогичным в таутомере **1** корилона.

В случае эффективной делокализации связь C=O в молекуле 3-метилциклопентан-1,2-диона **1** должна была бы удлиняться, а натуральный порядок уменьшаться по сравнению с ацетоном; обсуждаемая здесь связь C–C в корилоне укорачивалась бы, а натуральный индекс К.Б. Уайберга возрастал бы в сопоставлении с этаном и ацетоном. Между тем при переходе от ацетона к таутомеру **1** длина и натуральный порядок связей C=O и C–C изменяется незначительно и даже в направлении, противоположном отмеченному.

Достаточно малая эффективность сопряжения следует также из НВО-анализа: отсутствует перенос электронной плотности со связывающих молекулярных орбиталей связи C=O на антисвязывающую (разрыхляющую) молекулярную σ -орбиталь связи C(O)–C(O).

В то же время донорно-акцепторные взаимодействия с переносом электронной плотности с несвязывающей (неподелённой) электронной пары (*lone pair*, LP) каждого из атомов кислорода, имеющей почти чистый p -характер (обозначаемой далее как LP(2)), на названную разрыхляющую орбиталь, характеризуются энергией возмущения второго порядка 26.55 и 26.36 ккал/моль, что несколько выше по

сравнению с энергетическим эффектом (20.88 и 21.61 ккал/моль) электронного переноса с LP(2) на антисвязывающую σ -орбиталь связи C–C, смежной с C(O)–C(O) (первыми приведены значения для карбонильной группы, ближайшей к метильной).

Указанный факт, а также более низкие абсолютные величины натурального заряда на атомах углерода и кислорода карбонильной группы C=O в 3-метилциклопентан-1,2-дионе **1** по сравнению с ацетоном служат доводом в пользу наличия в фрагменте O=C–C=O некоторого рассредоточения π -электронной плотности.

Впрочем, отмеченное различие в зарядовом распределении для молекул 3-метилциклопентан-1,2-диона **1** и ацетона может иметь причиной существенно разную степень стерического напряжения. Так, в напряжённом цикле молекулы **1** валентные углы C–C(O)–C равны 107.79 и 107.02° (первыми приведены значения для карбонильной группы, ближайшей к метильной), в то время как в стерически менее напряженной молекуле ацетона названный угол составляет 116.52°.

Литература

1. *Елизарова А.Н.* Химия циклопентенонов / Отв. ред. А.А. Ахрем. М.: Наука, 1966. 288 с.
2. *Волкова Н.П., Воспелникова Н.Д., Силаева С.А., Голенченко В.А., Рубцова Г.В., Павлова Н.А., Авдеева Л.В., Губарева А.Е., Алейникова Т.Л., Воробьева С.А., Андрианова Л.Е., Силуянова С.Н., Лесничук С.А., Осипов Е.В., Лихачёва Н.В., Корлякова О.В., Зезеров Е.Г., Титова Т.А.* Биохимия. Краткий курс с упражнениями и задачами / Под ред. Е.С. Северина, А.Я. Николаева. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2005. 448 с. (XXI век).
3. *Алейникова Т.Л., Авдеева Л.В., Андрианова Л.Е., Белушкина Н.Н., Волкова Н.П., Воробьева С.А., Голенченко В.А., Губарева А.Е., Корлякова О.В., Лихачева Н.В., Павлова Н.А., Рубцова Г.В., Силаева С.А., Силуянова С.Н., Титова Т.А.* Биохимия / Под ред. Е.С. Северина. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2006. 784 с.
4. Lipid Peroxidation / M. Repetto, J. Semprine, A. Boveris, V.D. Kancheva, O.T. Kasaikina, H. Ali Hassan, M. Abd El-Aal, P.M. González, N.E. Piloni, S. Puntarulo, M. Ilie, D. Margină, J. Sochor, B. Ruttkay-Nedecky, P. Babula, V. Adam, J. Hubalek, R. Kizek, B. Kaurinovic, M. Popovic, N. Fagali, A. Catalá, N. Mimica-Dukić, N. Simin, E. Svirčev, D. Orčić, I. Beara, M. Lesjak, B. Božin, K. Jaarin, Y. Kamisah, T. Toyosaki, G. Nieto, G. Ros, J.G. Kiang, R. Fukumoto, N.V. Gorbunov, M.A. Rossi, Y.G. Özkaya, M.C. Carrillo, M. de Luján Alvarez, J.P. Parody, A.D. Quiroga, M.P. Ceballos, T. Sousa, J. Afonso, A. Albino-Teixeira, F. Carvalho, J.C. Fantinelli, I.A. Pérez-Núñez, L.F. González Arbeláez, S.M. Mosca, N.J. Pillon, Ch.O. Soulage, A. Naudí, M. Jové, V. Ayala, O. Ramírez, R. Cabré, J. Prat, M. Portero-Otin, I. Ferrer, R. Pamplona, B. Kisic, D. Miric, L. Zoric, A. Ilic, I. Shimizu, N. Shimamoto, K. Saiki, M. Furujō, K. Osawa, N.P. Kanunnikova, N.Z. Bashun, A.G. Moiseenok, M.C. Vagula, E.M. Konieszko; Edited by A. Catalá. InTech, 2012. 546 p. Электронный вариант: [Электронный ресурс]. URL: <http://www.intechopen.com/books/lipid-peroxidation>.
5. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. Пер. с англ. Е.Л. Розенберга, С.И. Коппель. М.: Мир, 1976. 543 с. (*Gordon A.J., Ford R.A.* The Chemist's Companion. A Handbook of Practical Data, Techniques, and References. New York; London; Sydney; Toronto: A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, 1973. 560 p.).

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ O^{••}H В ГИДРОПЕРОКСИД-АНИОНЕ

Цымбал О.А.¹, Панкратов А.Н.¹, Хмелёв С.С.¹, Цивилева О.М.²

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: svetlana.golovlyova96@gmail.com.

²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН,
410049 Саратов, проспект Энтузиастов, 13.

Гидропероксид-анион ⁻OON является одной из активных форм кислорода, играющих важную роль в биохимии, удобен для развития методологии исследования природы взаимодействий между валентно не связанными атомами в небольших и/или напряжённых молекулярных системах, в малых и средних квазициклах [1].

Цель настоящей работы – квантовохимическое исследование взаимодействия O^{••}H в гидропероксид-анионе ⁻OON (O1–O2–H3).

Использованы различные методы *ab initio* (HF, MP3, CISD, QCISD, CCSD) и теория функционала плотности DFT в варианте B3LYP, во всех случаях с базисным набором 6-311++G(3df,3pd), а также анализ натуральных связевых орбиталей (NBO-анализ) и квантовая теория Р.Ф.У. Бейдера “Атомы в молекулах” (QTAIM).

Расстояние O1^{••}H3 (от 1.884 до 1.915 Å, по данным разных методов) меньше граничного между ван-дер-ваальсовым и специфическим взаимодействиями O^{••}H, равного 2.15 Å [2], то есть допускает возможность образования внутримолекулярной водородной связи (BBC). Однако острый угол O1^{••}H3–O2, предопределённый валентным углом O1–O2–H3 (от 98.71 до 102.11° в изолированном анионе ⁻OON, по данным наших квантовохимических расчётов, и 103.6° в монокристалле NH₄⁺⁻OON, по результатам рентгеноструктурного исследования [3]), далёк от оптимального (180° [4]) для водородной связи.

В рамках NBO-анализа не зарегистрированы взаимодействия, которые можно было бы явно интерпретировать как BBC.

Так, перенос электронной плотности с LP кислородного атома O1 на антисвязывающую (разрыхляющую) (*antibonding*, BD*) σ-орбиталь связи O2–H3 незначителен. Заселённость названной BD*(σ)-орбитали составляет 0.00620 (HF), 0.0283 (MP3), 0.0227 (CISD), 0.00549 (QCISD), 0.0299 (CCSD), 0.00522 (B3LYP). Энергия возмущения второго порядка

для донорно-акцепторного взаимодействия LP(3) O1 → BD*(σ) O2–H3 невелика и равна 3.08 (HF), 3.03 (QCISD), 1.30 (B3LYP) ккал/моль (1 кал = 4.184 Дж).

Наличие ВВС не подтверждается в явном виде также посредством QTAIM. Отсутствует критическая точка (3, +1) кольца, то есть возможное, казалось бы, замыкание трёхчленного квазицикла не проявляется в топологических характеристиках электронной плотности и не служит доводом в пользу трактовки взаимодействия O1...H3 как водородной связи.

Учитывая сказанное, а также дискуссионный характер вопроса о наличии ВВС в молекуле пероксида водорода H₂O₂ [6], можно констатировать, что в гидропероксид-анионе ⁻OOH (O1–O2–H3) имеет место аттрактивное взаимодействие O1...H3, качественно аналогичное ВВС, во всяком случае в части электростатической составляющей.

Даже если ВВС в гидропероксид-анионе ⁻OOH всё же имеется, она непрочная и разрывается при образовании межмолекулярных водородных связей в среде пероксида водорода H₂O₂, в воде [5, 6], в растворе H₂O₂ в неводном протолитическом (протонном) или дипольном апротонном растворителе (согласно классификации растворителей в теории кислот и оснований Й.Н. Брёнстеда – Т.М. Лоури [7]), в донорном либо протонном акцепторном (с позиций теории кислот и оснований Дж.Н. Льюиса [7]) растворителе, или же в смеси растворителя одного из названных типов с водой.

Литература

1. Панкратов А.Н., Хмельёв С.С., Цивилева О.М., Цымбал О.А. Структура гидропероксид-аниона с точки зрения квантовой химии // Изв. Саратовск. ун-та. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17, вып. 2. С. 143-154.
2. Зефиоров Ю.В., Зоркий П.М. Новые применения ван-дер-ваальсовых радиусов в химии // Успехи химии. 1995. Т. 64, № 5. С. 446-461 (*Zefirov Yu.V., Zorky P.M. New Applications of van der Waals Radii in Chemistry // Russ. Chem. Rev. 1995. Vol. 64, № 5. P. 415-428*).
3. Churakov A.V., Prikhodchenko P.V., Ovadia L., Medvedev A.G., Tripol'skaya T.A., Vener M.V. A Model Proton-Transfer System in the Condensed Phase: NH₄⁺OOH⁻, A Crystal with Short Intermolecular H-Bonds // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 133, № 16. Article 164506. 9 p.
4. Пиментел Дж., Мак-Клееллан О. Водородная связь / Пер. с англ. М.О. Буланина, Г.С. Денисова, Д.Н. Щепкина; Под ред. В.М. Чулановского. М.: Мир, 1964. 463 с. (*Pimentel G.C., McClellan A.L. The Hydrogen Bond / Linus Pauling, Ed. San Francisco, L.: W.H. Freeman, 1960. 475 p.*)
5. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк.; Изд. центр "Академия", 2006. 743 с.
6. Does Hydrogen Peroxide Exhibit Intramolecular Hydrogen Bonding Interactions? // Chemistry Stack Exchange. URL: <http://chemistry.stackexchange.com/questions/6694/does-hydrogen-peroxide-exhibit-intramolecular-hydrogen-bonding-interactions>.
7. Панкратов А.Н. Кислоты и основания в химии. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 2006. 196 с.

ГИБРИДИЗАЦИЯ ОРБИТАЛЕЙ НЕСВЯЗЫВАЮЩИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР АТОМОВ КИСЛОРОДА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГИДРОПЕРОКСИД-АНИОНА

Цымбал О.А.¹, Панкратов А.Н.¹, Хмелёв С.С.¹, Цивилева О.М.²

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: svetlana.golovlyova96@gmail.com.

²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН,
410049 Саратов, проспект Энтузиастов, 13.

Цель настоящей работы – квантовохимическое исследование реакционной способности гидропероксид-аниона $\text{O}^-\text{O}^-\text{H}$ ($\text{O}1\text{--O}2\text{--H}3$) на основе обсуждения состояния гибридизации орбиталей неподелённых пар электронов O-атомов с помощью NBO-анализа.

Использованы различные методы HF, MP3, CISD, QCISD, CCSD, B3LYP, во всех случаях с базисным набором 6-311++G(3df,3pd).

Заселённость связывающих (*bonding*, BD) орбиталей связей O–O и O–H, как и орбиталей несвязывающих электронных пар (*lone pair*, LP), близка к 2, что находится в соответствии с заложенной в NBO-подходе идее локализации молекулярных орбиталей.

Для одной (LP(1)) из несвязывающих пар электронов атома кислорода O1, несущего формальный отрицательный заряд, преобладает *s*-характер (от 87.37 до 93.29, по данным различных методов квантовой химии); для другой (LP(3)), напротив, доминирует *p*-характер (от 95.38 до 99.96). Наконец, ещё одна (LP(2)) из LP атома O1 представляет собой практически чистую $2p$ -орбиталь, то есть связывающая молекулярная орбиталь BD(1) O1–O2 со стороны атома кислорода O1 обеспечена участием одноэлектронной атомной орбитали $2p$.

Такое состояние валентного уровня атома O1 и существенно локализованный отрицательный заряд делают его жёстким донорным центром атаки протоном, другими жёсткими (прежде всего заряженными) электрофилами и координации с ионами металлов – жёсткими кислотами Дж.Н. Льюиса [1-7], причём предпочтительнее по одной из LP *p*-характера, а именно LP(2) или LP(3). Причиной этому более высокая энергия $2p$ -орбитали по сравнению с $2s$ -орбиталью в многоэлектронных атомах. Следовательно, в гидропероксид-анионе

ООН молекулярные орбитали с преобладанием $2p$ -характера соответствуют высшим занятым молекулярным орбиталям (ВЗМО) донора, что обеспечивает в выделенном направлении более высокую плотность заряда по сравнению с диффузным сферическим распределением электронной плотности $2s$ -орбитали; ВЗМО жёсткого донора обычно лежат относительно глубоко.

В свою очередь жёсткие катионы-акцепторы – также небольшие ионы с высокой плотностью заряда – имеют низшие свободные молекулярные орбитали (НСМО) на относительно высоком энергетическом уровне, но всё же несопоставимом с уровнем ВЗМО донора. Вот почему сильное взаимодействие между реагентами Дж.Н. Льюиса одной (жёсткой) природы контролируется в этом случае, в соответствии с упрощённым уравнением Дж. Клопмана [1, 3, 5-8] теории возмущений, не разницей в уровнях энергии граничных орбиталей $|E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НСМО}}|$ – она велика, а величинами полного начального заряда на атомах, которые должны соединиться друг с другом [1, 3, 7].

В случае контакта мягкой кислоты с жёстким анионом (основанием) разница в энергии граничных орбиталей взаимодействующих частиц невелика, а плотность заряда на реакционных центрах реагентов ощутимо различна. Следовательно, реакция будет контролироваться не столько электростатическим (кулоновским) и орбитальным взаимодействием одновременно по причине сопоставимости этих вкладов, сколько стерическими факторами, обусловленными в рамках теории Дж. Клопмана отталкиванием двух занятых орбиталей каждого из реагирующих веществ [1, 3, 7].

Казалось бы, последнее обстоятельство хорошо согласуется с минимальным отталкиванием электронных пар орбиталей сферической формы с меньшей плотностью пространственного заряда, и LP $2s$ -характера атома O1 могла бы выступить донором как ВЗМО в реакциях с мягкими кислотами Дж.Н. Льюиса. Однако её энергетический уровень, будучи в ~ 2 раза ниже уровня любой из LP p -характера того же атома [7], делает $2s$ -орбиталь глубоко лежащей и пространственно “сжатой”. Эти две причины заметно ограничивают донорные свойства LP(1) $2s$ -характера в реакциях с кислотами Дж.Н. Льюиса любой жёсткости не только на этапе ван-дер-ваальсовых контактов, но и при взаимной ориентации реагирующих частиц в переходном состоянии [7].

Из сказанного следует, что в силу такой малой выраженности донорных свойств у LP(1) $2s$ -характера в реакциях с мягкими кислотами Дж.Н. Льюиса [1-7], так же, как и с жёсткими [1-7], преимущественно будут участвовать несвязывающие пары электронов LP(2) и LP(3) атома O1, имеющие существенный $2p$ -характер.

Что касается кислородного атома O₂, связанного с атомом водорода, то одна из его неподелённых пар электронов носит заметный и *s*-, и *p*-характер, с преобладанием первого. Другая несвязывающая электронная пара данного атома имеет почти чистый *p*-характер, с примесью *d*-составляющей (от 0.11 до 0.22 %, по оценкам разными квантовохимическими методами). Это единственная LP, для которой фиксируется довольно существенная доля *d*-характера.

Такой характер распределения электронной плотности несвязывающих электронных пар атома O₂, когда одна из них занимает молекулярную орбиталь существенно смешанного характера (с *s*-вкладом от 58.71 до 65.16 % в зависимости от использованного уровня теории), указывает на паритетный вклад *s*- и *p*-атомных орбиталей атома кислорода O₂ в связывающую молекулярную орбиталь BD(1) O₁–O₂. Иными словами, две атомные орбитали кислорода O₂ *sp*-гибридизуются, причём одна из гибридных атомных орбиталей оказывается занятой неподелённой парой электронов, а другая одноэлектронная используется для перекрытия с одноэлектронной *2p*-атомной орбиталью кислорода O₁.

Литература

1. Klopman G. Chemical Reactivity and the Concept of Charge- and Frontier-Controlled Reactions // J. Amer. Chem. Soc. 1968. Vol. 90, № 2. P. 223-234.
2. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Пер. с англ. Л.Ю. Аликберовой, Н.И. Козловой, Н.С. Рукк, Е.В. Савинкиной, А.А. Цветкова; Под общ. ред. Б.Д. Стёпина, Р.А. Лидина. М.: Химия, 1987. 696 с. (Huheey J.E. Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity. N.Y.; Cambridge; Philadelphia; San Francisco; L.; Mexico City; São Paulo; Sydney: Harper & Row, Publishers, 1983. Более позднее издание: Huheey J.E., Keiter E.A., Keiter R.L. Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity. Prentice Hall, 1997. 964 p.)
3. Луни А., Чубар Б. Солевые эффекты в органической и металлоорганической химии / Пер. с фр. А.К. Шиловой; Под ред. А.Е. Шилова; Предисл. Р. Корриу. М.: Мир, 1991. 376 с. (Loupy A., Tchoubar B. Effets de Sels en Chimie Organique et Organométallique / Préface R. Corriu. Paris: Dunod Université, 1988. Более позднее издание: Loupy A., Tchoubar B. Salt Effects in Organic and Organometallic Chemistry / Preface R. Corriu. Weinheim; N.Y.: VCH, 1992. 315 p.)
4. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Строение, реакционная способность и механизмы реакций органических соединений. Л.: Химия. Ленинградск. отд-ние, 1991. 560 с.
5. Горелик М.В., Эфрос Л.С. Основы химии и технологии ароматических соединений. М.: Химия, 1992. 640 с.
6. Панкратов А.Н. Кислоты и основания в химии. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 2006. 196 с.
7. Fleming I. Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions: Student Edition. L., UK: John Wiley & Sons, Ltd., 2009. 378 p.
8. Жидомиров Г.М., Багатурьянц А.А., Абронин И.А. Прикладная квантовая химия. Расчёты реакционной способности и механизмов химических реакций. М.: Химия, 1979. 296 с.

Секция
КАТАЛИЗ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ

ПРЕВРАЩЕНИЕ СТАБИЛЬНОГО ИЗОМЕРИЗАТА НА КАТАЛИЗАТОРЕ СИ-2

Анненков И.С., Аубикиров И.И., Аниськова Т.В.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов ул. Астраханская 83.
E-mail: aniskovatv@mail.ru

В настоящее время одной из актуальных проблем становится экологическая проблема, обусловленная вредными выбросами промышленных предприятий и автомобильного транспорта. Введение стандартов «ЕВРО» ограничивающих содержание суммарное содержание ароматических соединений и бензола с одной стороны и необходимость получения экологически качественных высокооктановых моторных топлив влечет за собой модернизацию существующих установок с целью увеличения объемов производства и улучшения качества товарного продукта.

Один из путей улучшения экологических показателей автомобильных бензинов состоит в снижении содержания в них ароматических углеводородов, в том числе бензола, который является особенно токсичным.

В связи с этим процесс изомеризации сегодня является одним из необходимых процессов для получения компонентов высокооктановых моторных топлив.

С целью повышения октанового числа, за счет увеличения содержания пентанов и гексанов изостроения осуществлена серия опытов по превращению стабильного изомеризата, выходящего из колонны стабилизации блока стабилизации установки «ИЗОМАЛК-2», на катализаторе СИ-2, содержащем в своём составе платину и цирконий.

Превращения стабильного изомеризата проводили на лабораторной установке проточного типа. Основной частью установки проточного типа является реактор. Внутри реактора впаяна стеклянная сетка, на которую помещается катализатор R-98, в количестве, соответствующем объему реакционной зоны 8 см^3 с зернением 2-3 мм.

Катализатор помещается в зону постоянной температуры печи, которая устанавливается до опыта последовательным измерением распределения температуры с помощью термомпары. Установив длину

«площадки» неизменной температуры, рассчитывают объем реакционной зоны.

Сверху катализатора засыпан кварцем, для предотвращения возникновения “кипящего слоя” цеолита. Верхняя часть реактора соединена с системой подачи реагирующих веществ. Нижняя часть реактора соединена с системой приема продуктов реакции и контроля за процессом.

В результате конверсии стабильного катализатора на исследуемом катализаторе получены жидкие продукты сложного многокомпонентного состава с количеством углеродных атомов в цепи от C_1 до C_{15} и газы содержащие в своем составе водород, моно- и диоксид углерода и углеводороды $C_1 - C_5$, анализ которых осуществлялся на хроматографах Кристалл-5000 и Кристалл-2000 с линейным программированием температуры с $35\text{ }^\circ\text{C}$ до $250\text{ }^\circ\text{C}$. Расчет осуществлялся с помощью программы «Хроматэк Аналитик», позволяющей установить детальный состав углеводородных смесей (вес., об., моль. %), относительную плотность, фракционный состав и октановое число продукта.

Качественную и количественную идентификации углеводородов $C_1 - C_{15}$ в исследуемых катализаторах проводили с использованием двух детекторов пламенно- и фото-ионизационного (ПИД и ФИД). В качестве газа-носителя для проведения хроматографического анализа жидких катализаторов использовали гелий, газообразный очищенный марки "А" ТУ-51-940-80 чистотой не хуже 99,995% с содержанием O_2 , N_2 , CO , CO_2 не более 0,0005 об.% каждого.

Для разделения компонентов выбрана высокоэффективная капиллярная колонока типа Agilent "DB-1" длиной 100 метров, диаметром 0,25 мм., толщиной неподвижной жидкой фазы (полиметилсилоксан) 0,5 мкм. Фаза подобрана в соответствии с природой разделяемых веществ и является неполярной.

Исследование активности выбранного катализатора СИ-2 в превращении стабильного изомеризата проводилось на установке проточного типа, при атмосферном давлении, объемной скорости подачи сырья 7 миллилитров в час в интервале температур $120-160\text{ }^\circ\text{C}$, с шагом $20\text{ }^\circ\text{C}$, в токе водородсодержащего газа.

Необходимо отметить, что в промышленности процесс изомеризации пентан-гексановой фракции осуществляется при повышенном давлении. Нами серия опытов осуществлена при атмосферном давлении в среде водорода.

Основными критериями качества получаемого продукта являются показатель октанового числа (ОЧ), содержание алканов изостроения и содержание ароматических углеводородов.

В результате превращений получены газообразные и жидкие продукты, анализ которых показал, что газ представлен водородом.

Хроматографический анализ жидких продуктов показал, что в интервале температур 120-160 °С происходит увеличение содержания изоалканов (изогексанов с 60 до 67 масс.%, изогептанов с 2,5 до 4 масс.%, изопентанов с 6 до 9 масс.%), при уменьшении содержания алканов нормального строения, что является немаловажным ввиду того, что алканы изостроения обладают большими значениями октанового числа по сравнению с алканами нормального строения.

Отмечено незначительное увеличение показателя октанового числа за счет увеличения содержания алканов изостроения в продукте, при этом отмечено уменьшение ароматических углеводородов.

При характеристике продуктов превращения немаловажным показателем является содержание ароматических углеводородов.

Анализ продуктов превращения показал, что при минимальной температуре осуществления процесса - 120 °С, отмечено незначительное содержание ароматических углеводородов (0,14 масс. %), которые представлены в основном бензолом, толуолом и ксилолами. С ростом температуры ароматические углеводороды в продуктах превращения не обнаруживаются.

Литература

1. Кузьмина Р.И., Афонин А.А., Ливенцев В.Т., Аниськова Т.В. Модифицированные высококремнистые цеолитные катализаторы // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2010., №2, С.23-26.
2. Кузьмина Р.И., Степанов М.Ю., Аниськова Т.В., Михель А.А., Заикин М.А. Превращения n-гексадекана и n-гексана на цеолитсодержащем висмутхромовом катализаторе // Бутлеровские сообщения. 2012., № 4. С.74-76.
3. Кузьмина Р.И., Аниськова Т.В., Пилипенко А.Ю., Степанов М.Ю. Влияние параметров активации висмутхромцеолитной системы на превращения n-гексана // Бутлеровские сообщения. 2013., № 4. С.65-68.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПЕЧИ И СОКИНГ-КАМЕРЫ УСТАНОВКИ ВИСБРЕКИНГА ГУДРОНА

Жигонов А.А., Бурухина О.В.

ФГБОУ ВО "Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского"

410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская 83.

E-mail: dioksanochka@mail.ru

Нефть и газ являются важнейшим сырьем промышленности. Из нефти получают не только различные топлива, ее широко используют в строительстве, сельском хозяйстве, производстве текстиля, получают различающиеся по назначению битумы (дорожные, кровельные) на ее основе. Газ широко используется в органическом синтезе. С каждым годом в добываемой нефти содержание легких углеводородов уменьшается, а тяжелых увеличивается. В связи с этим основное направление на НПЗ является создание и модернизация процессов для более глубокой переработки нефти. Россия занимает 20 место по глубине ее переработки. На предприятиях основной способ глубокой переработки нефти - это вакуумная перегонка мазута и последующая переработка вакуумного газойля и гудрона. Гудрон, в отличие от мазута, нельзя использовать в качестве котельного топлива из-за его высокой вязкости. Поэтому для получения товарного котельного топлива необходимо дополнительно его перерабатывать. Простым и экономически выгодным способом переработки гудрона является висбрекинг (неглубокий термический крекинг).

Целью работы является усовершенствование технологической схемы висбрекинга гудрона за счет введения выносной реакционной камеры.

Исходные данные для расчета

Производительность установки составляет 800 тыс. тонн/год, число часов работы секции в году равно 7680 (320 суток), то есть мощность установки равна 104167 кг/ч. Относительная плотность гудрона $\rho_{15}^{15} = 1,015$; температура сырья на входе в печь $t_1 = 340$ °С, температура сырья

на выходе из печи $t_2 = 450 \text{ }^\circ\text{C}$; компонентный состав топливного газа приведен в таблице 1.

Таблица 1

Компонентный состав газа		
Компонент	Молекулярный вес, кг/кмоль	% масс.
Метан	16	24,61
Этан	30	23,40
Пропан	44	24,12
Бутан	58	27,87

Полезная тепловая нагрузка печи: $Q_{\text{пол}} = Q_{\text{г.}} + Q_{\text{в.}} + Q_{\text{о.в.}} + Q_{\text{п.п.}} + Q_{\text{т.э.}}$,
 $Q_{\text{пол}} = 53 \text{ ГДж/ч.}$

КПД печи: $\eta = (Q_{\text{р}}^{\text{н}} - (q_{\text{пот}} + q_{\text{ух.г}} + q_{\text{н.сг}})) / Q_{\text{р}}^{\text{н}} = 0,83.$

Расход топлива: $V = Q_{\text{пол}} / (Q_{\text{р}}^{\text{н}} \cdot \eta) = 810 \text{ кг/час.}$

Расчет радиантной секции печи

Температура дымовых газов: $t_{\text{н}} = \beta_{\text{s}} \cdot (T_{\text{max}} - \Delta T) - 273 = 866 \text{ }^\circ\text{C.}$

Тепло, полученное радиантными трубами:

$Q_{\text{р}} = V \cdot Q_{\text{р}}^{\text{н}} \cdot \eta_{\text{т}} \cdot \mu = 50 \text{ ГДж/ч.}$

Полезная поверхность одной трубы: $F_{\text{тр}} = \pi \cdot d \cdot L = 7,0 \text{ м}^2.$

Число труб: $n = N_{\text{р.тр.}} / F_{\text{тр.}} = 50 \text{ шт.}$

Расчет конвекционной секции печи

Тепловую нагрузку камеры конвекции: $Q_{\text{к}} = Q_{\text{пол}} - Q_{\text{р}} = 3 \text{ ГДж/ч.}$

Поверхность нагрева конвекционных труб:

$N_{\text{к.тр.}} = Q_{\text{к}} / (K \cdot \tau_{\text{ср}}) = 85 \text{ м}^2.$

Число труб: $n = N_{\text{к.тр.}} / (\pi \cdot d \cdot L_{\text{пол}}) = 18 \text{ шт.}$

Технологический расчет реактора

Диаметр аппарата:

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot V_{\text{с}}}{u \cdot \pi}},$$

где $V_{\text{с}}$ – суммарный секундный объем потока, $\text{м}^3/\text{с}$;

u – линейная скорость движения потока м/с .

$D = 1,5 \text{ м.}$

Высота аппарата:

$H = u \cdot \tau,$

где τ – Продолжительность пребывания паровой фазы в реакторе;

u – линейная скорость движения паров

$H = 15 \text{ м.}$

Таблица 2

Материальный баланс реакционной камеры

Приход	%масс	т/ч	Расход	%масс	т/ч
Газы (H ₂ S, CH ₄ , H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₆ , C ₄ H ₁₀ , C ₄ H ₈)	1,75	1,8	Газы (H ₂ S, CH ₄ , H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₆ , C ₄ H ₁₀ , C ₄ H ₈)	3,22	3,4
Фракция н.к.-180 °С	8,91	9,3	Фракция н.к.-180 °С	9,13	9,5
Фракция 180-300 °С	1,26	1,3	Фракция 180-300 °С	6,60	6,9
Фракция выше 300 °С	88,08	91,7	Фракция выше 300 °С	81,05	84,4
Всего	100,00	104		100,00	104

По результатам проведенных расчетов выбраны печь и реактор висбрекинга.

Печь

- КПД печи $\eta = 0,83$;
- расход топлива $B = 810$ кг/час;
- производительность печи по сырью $G = 104$ т/ч;
- давление в змеевиках $P = 2,0$ МПа;
- вид применяемого сырья – газовое.

Реактор

- Материал корпуса – 08X18H10T;
- Расчетная температура – $t = 480$ °С;
- Максимально возможное давление – $P = 2,5$ МПа;
- Внутренний диаметр – $D = 1600$ мм;
- Толщина стенки корпуса – $S = 25$ мм;
- Прибавка на коррозию – $c = 2,0$ мм;
- Допустимое напряжение – $[\sigma] = 97$ МПа.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ БЕНЗИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

**Игнатьев С.В., Болонин А., Давыдов В.О.,
Евдокимов А.А., Кузьмина Р.И.**

ФГБОУ ВО "Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского"
410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская 83.
E-mail: ax-ev@mail.ru

Нефть и газ – это основные источники энергии в современном мире. На топливах, полученных из них, работают двигатели сухопутного, воздушного и водного транспорта, тепловые электростанции [1].

В России стратегически важными и крупнотоннажными являются процессы каталитического риформинга бензиновых фракций и процессы гидроочистки нефтяных фракций первичных и вторичных процессов переработки нефти.

Каталитический риформинг- это промышленный процесс переработки бензиновых и лигроиновых фракций нефти с целью получения высококачественных бензинов и ароматических углеводородов [2].

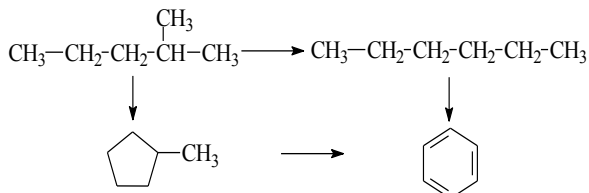
Необходимость улучшения качества и количества моторных топлив и ароматических углеводородов обусловлена постоянно возрастающим их потреблением, (потребление топлива в мире за каждые 10 лет возрастает в 2 раза) а также требованиями по охране окружающей среды и экономии нефтересурсов [3].

Внедрение каталитических процессов уже за текущее десятилетие позволило увеличить производство бензина с октановым числом 80 и выше на 50%, выработку нефтяного бензола в 3,5 раза [4].

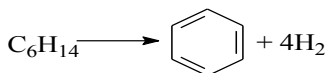
Современный процесс риформинга осуществляется на установках мощностью более 1 млн. т, что дает большие экономические преимущества по сравнению с ранее применявшимися более мелкими установками. Так, установка риформинга Л-35-11/1000-95 мощностью по сырью 1 млн. т/год по сравнению с установкой Л-35-11/600-95, перерабатывающей 600 тыс. т сырья в год, позволяет на 18% снизить капитальные затраты, на 3% уменьшить себестоимость продукции, на 65% повысить производительность труда [5].

Основой процесса риформинга являются три типа реакций:

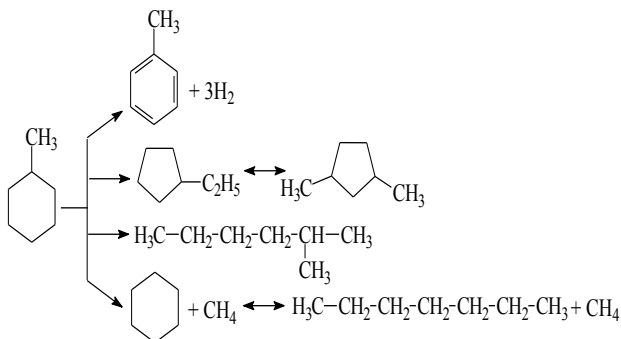
Дегидроизомеризация пятичленных нафтенов из исходных разветвленных алканов:



Ароматизация (дегидроциклизация) парафинов:



Изомеризация. Наряду с изомеризацией пятичленных и шестичленных нафтенов, изомеризации подвергаются как циклоалканы, так и ароматические углеводороды. Помимо изомеризации циклоалканы подвергаются дегидрированию до аренов, гидрированию и гидрокрекингу:



Основным регулируемым параметром процесса риформинга является температура на входе в реактор. Процесс риформирования проводят в реакторе в интервале температур 480 – 530°C. С повышением температуры увеличивается жесткость процесса, и ускоряются все основные реакции. Температура процесса практически одинаково влияет на скорость реакции дегидроциклизации и гидрокрекинга парафиновых. Поскольку процесс риформирования в целом эндотермичен, его осуществляют обычно в три ступени с промежуточным подогревом. Температурный режим реакторов промышленных установок близок к адиабатическому, поэтому вследствие преимущественного протекания эндотермических реакций

дегидрирования нафтеновых углеводородов в первой ступени и экзотермических реакций гидрокрекинга парафиновых углеводородов в последней ступени средние температуры в реакторах всегда повышаются от первого по ходу сырья реактора к последнему [6].

Парциальное давление при риформинге существенно влияет на результаты процесса. Снижение рабочего давления приводит к значительному увеличению глубины ароматизации парафиновых углеводородов. Так, при снижении давления с 2,5 МПа до 1,5 МПа глубина ароматизации возрастает (при 510 °С) с 38,3% до 47,7%; и главное, при снижении давления селективность, превращений парафиновых углеводородов возрастает, что связано с изменением соотношения скоростей реакций, дегидроциклизации и гидрокрекинга (снижение давлений благоприятствует протеканию первых и тормозит вторые) [4].

В данной работе проведен анализ работы производственной установки каталитического риформинга ЛЧ-35-11/600 превращения фракции 100-180, который показал влияние температурного режима процесса на алюмоплатинорениевом катализаторе на октановое число риформата (рис.1)

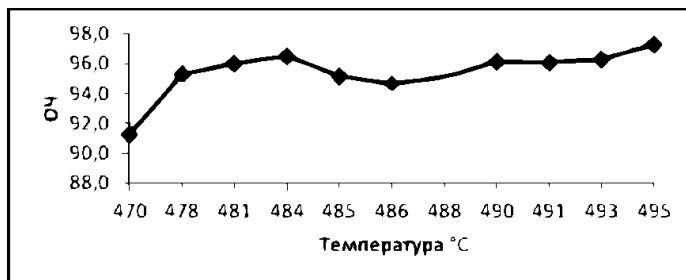


Рис. 1. Влияние температурного режима на октановое число риформата

Исследование химических превращений n-гексана и стабильного гидрогенизата (температура кипения 100-180°C) на поверхности цеолитных систем проводили на лабораторной установке проточного типа в интервале температур 300-500 °С с шагом в 50 °С при атмосферном давлении, без циркуляции водородсодержащего газа, с объемной скоростью подачи сырья 1 и 2 ч⁻¹ [7].

В ходе работы исследованы цеолитные высокомолекулярные системы Цеолит ZSM-5 с силикатным модулем 200 и 100 моль / моль.

Результаты хроматографического анализа продуктов превращения н-гексана на катализаторе ZSM-5, $M = 100$ моль/моль при объемной скорости подачи сырья 1 ч^{-1} и активации катализатора в токе воздуха, приведены в табл. 1.

Сравнительный анализ превращения н-гексана на катализаторах ZSM-5 с силикатными модулями 100 и 200 моль / моль (активация в токе воздуха, скорость подачи сырья 2 ч^{-1}) показал, что:

1. Степень превращения на катализаторе с меньшим модулем выше – 96% против 84% при 500°C .
2. Содержание продуктов крекинга (нормальные углеводороды $\text{C}_1\text{-C}_5$) на катализаторе с модулем 100 в продуктовой смеси на 12% больше при 500°C .
3. Содержание изо- компонентов в продуктовой смеси, полученной на катализаторе с модулем 100 при 400°C составляет 29,5%, что на 5% больше, чем на катализаторе с модулем 200.
4. Содержание ароматических компонентов при 500°C выше на катализаторе с большим модулем – 14% против 10% на модуле 100.

Таблица 1 Углеводородный состав жидких и газовых продуктов

Продукты	Массовое содержание, %				
	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C
$\text{C}_1\text{-C}_2$	0.0	0.4	1.7	3.2	13.1
C_3H_8	5.7	20.4	33.8	32.4	48.1
<i>n</i> - $\text{C}_4\text{-C}_5$	10.2	20.4	17.0	19.9	10.8
<i>n</i> -Гексан	61.5	18.8	3.0	0.3	0.1
<i>n</i> - $\text{C}_7\text{-C}_{14}$	0.6	0.3	0.3	0.1	0.1
<i>изо</i> - $\text{C}_4\text{-C}_6$	16.1	27.6	30.2	27.8	10.3
<i>изо</i> - $\text{C}_7\text{-C}_{14}$	0.7	1.2	1.6	1.0	1.0
Алкены $\text{C}_4\text{-C}_6$	0.7	0.3	0.0	0.1	0.1
Алкены $\text{C}_7\text{-C}_{14}$	0.0	0.4	0.1	0.0	0.0
Аг- $\text{C}_6\text{-C}_8$	4.0	8.1	10.3	12.9	15.0
Аг- $\text{C}_9\text{-C}_{14}$	0.0	0.7	1.3	1.8	1.1
Нафтены $\text{C}_5\text{-C}_6$	0.0	0.8	0.1	0.2	0.0
Нафтены $\text{C}_7\text{-C}_{14}$	0.5	0.6	0.5	0.4	0.4

Активация катализатора в различных условиях приводит к перераспределению активных окислительно-восстановительных центров на его поверхности, что в свою очередь приводит к перераспределению направлений протекающих реакций (рис. 2.). Во всех исследованных случаях превращения н-гексана протекают по трем основным направлениям: крекинг, изомеризация и ароматизация.

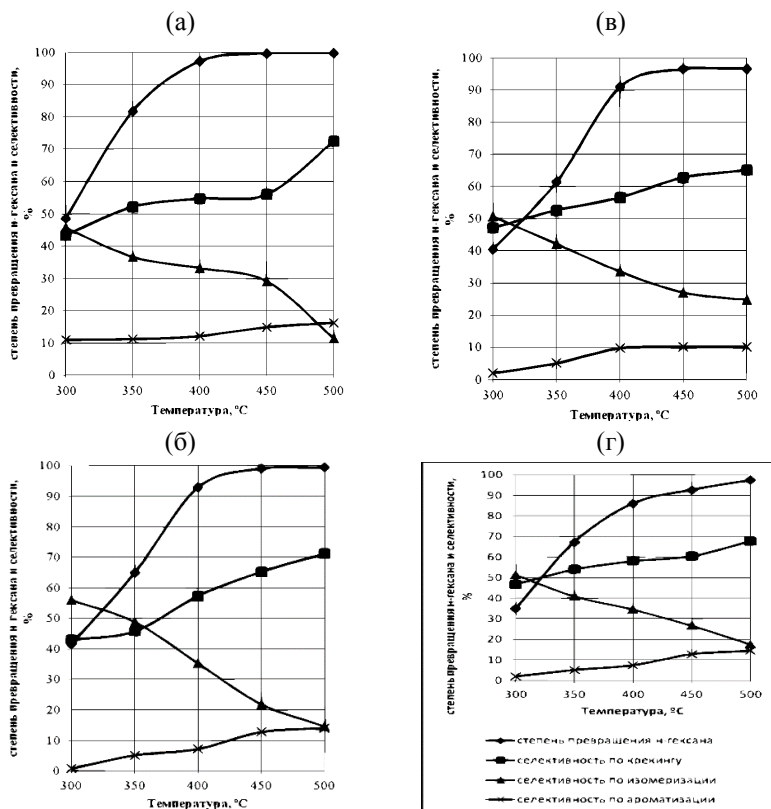


Рис.2. Степень превращения *n*-гексана и селективности по основным типам реакций (кат. ZSM-5, $M = 100$ моль/моль): а – активация в токе воздуха, 1 ч^{-1} ; б – активация в токе воздуха, 2 ч^{-1} ; в – активация в токе водорода, 1 ч^{-1} ; г – активация в токе водорода, 2 ч^{-1} .

Однако селективность превращений *n*-гексана по реакциям изомеризации больше на катализаторе, активированном в токе водорода (до 56% при 300°C на ZSM-5, $M = 100$ моль/моль, активированном в токе водорода, об. скорость подачи сырья 1 ч^{-1}), а селективность превращений по реакциям ароматизации больше при реакциях на катализаторе, активированном в токе воздуха (до 16% при 500°C на ZSM-5, $M = 100$ моль/моль, активированном в токе воздуха, об. скорость подачи сырья 1 ч^{-1}). Предположительно, при предварительной обработке цеолита в токе водорода, происходит его адсорбция на оксиде алюминия с образованием дополнительного количества протонных

кислотных центров, участвующих впоследствии в реакциях изомеризации. С увеличением температуры селективность по реакциям крекинга (до 72,5% при 500°C на ZSM-5, M = 100 моль/моль, активированном в токе воздуха, об. скорость подачи сырья 1 ч⁻¹) и ароматизации н-гексана растет, а по реакциям изомеризации снижается. Максимальное содержание изомеров в катализате наблюдается при температуре процесса 400 °С (до 32% от массы продуктовой смеси при объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹).

С ростом температуры процесса в катализате наблюдается рост содержания продуктов реакций крекинга. Превалирующим продуктом реакций крекинга является пропан (до 50% от массы продуктовой смеси), что говорит о симметричном механизме разрыва связей С-С. Помимо пропана также велико содержание бутан-пентановой фракции, что указывает на разрыв углеродных связей в молекуле н-гексана по β-положению [7]. Так как исследуемый процесс протекает без подачи водорода содержащего газа, продуктами крекинга должны быть и непредельные соединения. Однако хроматографический анализ газожидкостной продуктовой смеси показал, что непредельные соединения присутствуют в следовых количествах – не более 1% масс. от массы продуктовой смеси. Следовательно, происходит их гидрирование за счет реакционного водорода. Полученные данные позволяют сделать вывод, что катализатор активен в реакциях ароматизации путем дегидрирования нафтенов и дегидроциклизации н-алканов. Рост октанового числа обусловлен увеличением содержания ароматических углеводородов. Данный катализатор может быть использован в промышленном процессе риформинга бензиновых фракций [7].

Список литературы

1. Скобло А.И., Молоканов Ю.К., Владимиров А.И., Щелкунов В.А. Процессы и аппарат нефтегазопереработки и нефтехимии: М.: ООО "Недра Бизнесцентр", 2000. 677 с.
2. Сулимов Андрей Дмитриевич. Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья. - Москва : Химия, 1975. - 303 с.
3. Занин И.К. Оптимизация процессов регенерации катализаторов риформинга, дегидрирования, гидроочистки в аппаратах циркуляционных контуров. -Томск 2016. - 163 с.
4. Ластовкин Г.А. Промышленные установки каталитического риформинга Л.: Химия, 1984. - 231 с.
5. Соколов В.З., Харламович Г.Д. Производство и использование ароматических углеводородов. – М.: Химия, 1980. 336 с.
6. Платэ Н.А. Основы химии и технологии мономеров.– М.:Наука: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2002. – 696 с.
7. Кузьмина Р.И., Игнатев С.В., Пилипенко А.Ю. Влияние условий активации высокомолекулярных силикатных систем и объемной скорости подачи сырья на превращения н-гексана // Бултеровские сообщения. 2013. №12. С.128-136.

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ СУЛЬФИДИРОВАННОГО (CUNIMO/AL₂O₃) КАТАЛИЗАТОРА

Зимин А.А., Карелов Д.С., Кудряшова В.А., Кузьмина Р.И.

ФГБОУ ВО "Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского"
410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская 83.
E-mail: andrey.a.simin@gmail.com

Гидроочистка является самым крупнотоннажным процессом современных нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ). Не смотря на то, что на тему гидрооблагораживающих процессов существует большое количество научных публикаций, интерес к этому процессу не снижается. По данным на 2013 г. на долю гидроочистки средних дистиллятов приходится 66 % мощностей облагораживающих процессов. Спрос на средние дистилляты постоянно растет во всем мир [1]. Согласно недавней оценки международного энергетического агентства спрос на средние дистилляты (реактивное топливо, керосин, ДТ и др.) продолжит оставаться самым высоким в ближайшие годы. Главной причиной такой тенденции является ускоренные темпы роста энергетики в развивающихся странах мира [2]. Среди средних дистиллятов наибольший спрос имеет ДТ. Основными источниками его потребления являются транспорт и производство энергии. Важную роль в развитии процесса гидроочистки сыграли экологические требования, в первую очередь потому, что при сжигании топлива в атмосферу выбрасывается очень большое количество вредных веществ. На данный момент в развитых и развивающихся странах приняты либо принимаются законодательные акты направленные на ужесточение экологических требований моторных топлив и масел [3]. Это привело к созданию новых промышленных катализаторов гидроочистки, активность которых гораздо выше, чем у лучших катализаторов второй половины прошлого века. В связи с тем, что большая часть российской нефти является высокосернистой, требуется увеличивать глубину процессов гидроочистки. Этого можно достигнуть за счет изменения технологических параметров: повышением температуры, давления, кратности циркуляции водородсодержащего газа, содержания водорода в циркулирующем водородсодержащем газе и снижением объемной скорости подачи сырья и применением более активных катализаторов [4]. Все вышеперечисленные пункты (кроме применения более активных катализаторов) требуют существенных изменений технологических параметров, что требует больших эксплуатационных затрат. Таким образом используя активные сульфидированные

катализаторы можно добиться требуемой степени очистки при минимальных затратах.

Нами была исследована каталитическая активность сульфидированного алюмоникельмедномолибденового ($\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) катализатора в процессе гидродесульфидирования дизельной фракции нефти и проведено сравнение его активности с не осерненным $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатором.

Экспериментальная часть.

Для осернения катализатора был приготовлен раствор с массовой долей серы 3%. В качестве сульфидирующего агента использовался тиофен. Суть процесса заключается в пропускании высокосернистого компонента через слой катализатора до выделения сероводорода. Начало выделения сероводорода свидетельствует переходе оксидной формы катализатора в сульфидную.

Сульфидирование осуществлялось на установке проточного типа, при температуре 250°C.

На лабораторной установке проточного типа (рис. 1) была проведена серия опытов по гидроочистке дизельной фракции, в интервале температур 320 - 360°C с шагом в 20 °C, при скорости подачи водорода 6 л/ч. Длительность опыта 1 ч., с предварительной активацией в токе водорода в течение 2 ч., скорость подачи сырья 8 мл/ч. Основным показателем оценки активности катализаторов являлась гидродесульфидирующая способность, т.е. степень очистки углеводородной смеси.

По разнице содержания серы в дизельной фракции до и после гидроочистки были определены степени очистки топлива при разных температурах процесса. Концентрация серы определялась методом ускоренного определения серы (ГОСТ 1437-75) [5]. Сущность метода заключается в сжигании нефтепродукта в струе воздуха и улавливании образующихся сернистого и серного ангидридов растворами перекиси водорода с серной кислотой и титровании раствором гидроксида натрия [6].

Степень очистки дизельной фракции рассчитывалась по формуле:

$$\frac{C_n - C_k}{C_n} \times 100\% = \alpha, \text{ где}$$

C_n - концентрация серы в неочищенном топливе;

C_k - концентрация серы в очищенном топливе.

Таблица 1

Результаты гидроочистки дизельной фракции на $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ сульфидированный.

№ опыта	Темп-ра, °С	Скорость подачи сырья, мл/ч	Содержание серы, % масс.		Степень очистки α , %
			до опыта	после опыта	
1	320	8	0,72	0,57	21
2	340	8	0,72	0,25	64
3	360	8	0,72	0,12	84

Исследование влияния гидродесульфидирующей активности на сульфидированном $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ показало, что наилучший результат был достигнут при объемной скорости подачи сырья $0,8 \text{ ч}^{-1}$ и $T = 360^\circ\text{C}$, степень очистки составляет 84 %.

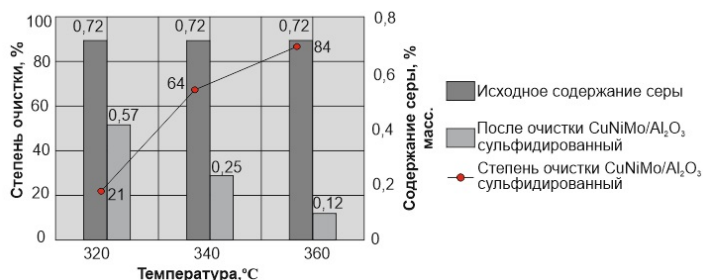


Рис. 2 Влияние температуры на степень очистки дизельной фракции нефти при скорости подачи сырья 8 мл/ч на $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе

Для сравнения был выбран не осерненный катализатор катализатор $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Катализатор тестировался на дизельной фракции с начальным содержанием серы 0,72% масс. Наилучший результат гидродесульфидирующей активности был достигнут при объемной скорости подачи сырья $0,8 \text{ ч}^{-1}$ и $T = 360^\circ\text{C}$, степень очистки составила 87%.

Таблица 2

Результаты гидроочистки дизельной фракции на $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

№ опыта	Температура °С	Скорость подачи сырья, мл/ч	Содержание серы, % масс.		Степень очистки α , %
			до опыта	после опыта	
1.	320	8	0,72	0,58	20
2.	340	8	0,72	0,42	42
3.	360	8	0,72	0,09	87

Результаты и их обсуждение.

По полученным результатам у осерненного катализатора $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в сравнении с не осерненным выявлена повышенная степень гидрообессеривания при температуре 340°C

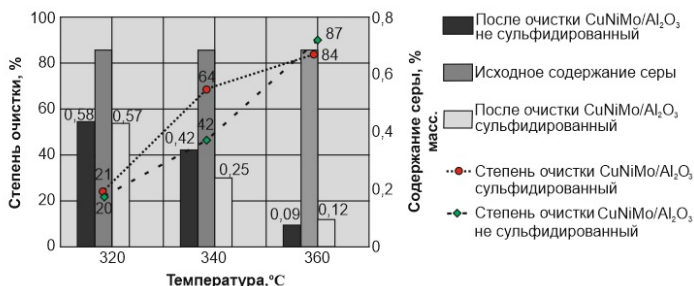


Рис.3 Результаты сравнительного анализа гидродесульфидирующих свойств катализаторов.

Данные по активности осерненного катализатора $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ показывают, что сульфидированный катализатор проявил большую гидродесульфидирующую способность при более низких температурах, чем не сульфидированный. Максимальная степень очистки составила 84 % при остаточном содержании серосодержащих компонентов 0,33 % масс, что соответствует требованиям EN 590.

Разработанный катализатор позволяет рассматривать его в качестве катализатора в процессе вторичной переработки и улучшения качества нефтяного топлива.

Литература

1. Stanislaus A. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production / Stanislaus A. Marafi, A. Rana M.S. // *Catalysis Today*. – 2010. – №153. – P. 1-68.
2. Б.К. Нефедов Технологии и катализаторы глубокой гидроочистки моторных топлив для обеспечения требований нового стандарта Евро-4/ Б.К. Нефедов // *Катализ в промышленности*. – 2003. – №2. – С. 20-21.
3. Р. Е. Палмер Основные принципы реконструкции установок гидроочистки с целью получения сверхмалосернистого дизельного топлива / Р. Е. Палмер, Дж. У. Джонсон // *Нефтегазовые технологии*. - 2004. - № 4. - С. 46-47.
4. А.А. Зимин Приготовление и исследование свойств $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора для гидроочистки дизельных фракций / А.А. Зимин, Д.С. Карелов, Р.И. Кузьмина // *Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сборник науч. трудов XI Всерос. конф. молодых ученых с международ. участием. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2016.-С. 110-116.*
5. ГОСТ 1437-75 – Ускоренный метод определения серы.- Взамен ГОСТ 1437-56; Введ. 1975 - 0.5 –19. – Москва: Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР, 1975. – 7 с.
6. Гидроочистка топлив: учебное пособие/Н.Л. Солодова, Н.А.Терентьева. Казань: Изд-во Казанского государственного технологического университета, 2008.– С. 63.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОЙ И БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИЙ

Зимин А.А., Карелов Д.С., Кузьмина Р.И

ФГБОУ ВО "Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского"
410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская 83.
E-mail: andrey.a.simin@gmail.com

Основными направлениями развития нефтеперерабатывающей отрасли Российской Федерации является повышение эффективности использования нефти в нефтеперерабатывающей промышленности, обеспечение дальнейшего углубления ее переработки, сокращения потерь нефти, повышение качества выпускаемых нефтепродуктов.

Решение этих задач в то время, когда непрерывно возрастает доля переработки сернистых, высокосернистых нефтей, а в последнее время нефтей с высоким содержанием парафиновых углеводородов, требует коренного технического переоснащения нефтеперерабатывающей промышленности [1]. Один из наиболее успешных путей снижения содержания серы – это гидрогенизационные процессы.

Необходимость улучшения качества моторных топлив вызвана возросшей потребностью в нефтепродуктах высокого качества в связи с расширяющейся механизацией и ужесточенными требованиями к защите окружающей среды, экономией природных ресурсов нефти, которая достигается за счет сокращения удельных расходов топлив двигателями [2].

Применение современных катализаторов в процессах гидроочистки, позволит решить следующие проблемы:

- повысить качество нефтепродуктов;
- существенно уменьшить вред окружающей среде за счет снижения содержания в нефтепродуктах гетероатомных соединений;
- углубить переработку нефти за счёт гидрооблагораживания нефтяных остатков - гудронов и мазутов, потенциальное содержание которых в нефтях большинства месторождений составляет 20-55%.

Дальнейшее совершенствование катализаторов, необходимо для получения моторных топлив из высокосернистых нефтей с ультранизким содержанием серы [3, 4]. Таким образом, создание катализаторов для глубокой гидроочистки нефтяного сырья одно из актуальных направлений исследований в современной нефтепереработке.

Экспериментальная часть

Приготовлены два катализатора с послойным нанесением активных компонентов на носитель ($\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CuO-2%) полиметаллический и $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CuO-4%) полиметаллический) и два катализатора с нанесением активных компонентов в один слой ($\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CuO-2%) однокомпонентный и $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CuO-4%) однокомпонентный).

Для приготовления катализаторов с послойным нанесением активных компонентов на носитель, был использован метод пропитки носителя, т.к. он обладает относительной простотой, меньшим количеством вредных отходов и более эффективным использованием активных компонентов [5]. Недостатком приготовления трехкомпонентных катализаторов является то, что при нанесении каждый последующий компонент может не адсорбироваться в достаточном количестве на поверхность носителя, так как его поверхность занята предыдущим слоем. Для того чтобы минимизировать этот фактор на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в разной последовательности нанесены оксиды металлов: меди, никеля и молибдена. Для этого были использованы их соли: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, в готовом катализаторе каждый из компонентов находится «сверху» носителя, что обеспечивает наиболее полный контакт сырья с тремя компонентами.

Аналогично приготовлены и однокомпонентные катализаторы. Для этого на равные части $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наносилось по одному компоненту, после чего полученные однослойные катализаторы смешивались в один так, что конечный катализатор – это смесь из трех равных частей однокомпонентных катализаторов.

Исследована активность четырёх катализаторов, двух алюмомедьникельмолибденовых катализатора с послойным нанесением активных компонентов на носитель и двух алюмомедьникельмолибденовых катализатора с нанесением активных компонентов в один слой. В качестве сырья использованы бензиновая и дизельная фракция.

Составы полиметаллических и однокомпонентных катализаторов приведены в таблице 1 и 2.

Таблица 1

Состав полиметаллических катализаторов

	CuO	NiO	MoO3
$\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CuO-2%) полиметаллический	2	3	10
$\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CuO-4%) полиметаллический	4	3	10

Таблица 2

Состав однокомпонентных катализаторов

	CuNiMo/ Al ₂ O ₃ (CuO-2%) однокомпонентный	CuNiMo/ Al ₂ O ₃ (CuO-4%) однокомпонентный
CuO, % масс.	7	14
Al ₂ O ₃ , % масс.	93	86
NiO, % масс.	10.6	10.6
Al ₂ O ₃ , %масс.	89.4	89.4
MoO ₃ , % масс.	35	35
Al ₂ O ₃ , % масс	65	65

Для того чтобы удостовериться, что на носитель γ -Al₂O₃ нанеслось нужное количество активного компонента, перед пропиткой были приготовлены растворы солей с различной концентрацией. После, с помощью фотоколориметра КФК-2 были определены оптические плотности для каждого раствора солей и по зависимости концентрации от оптической плотности (D) были построены калибровочные графики[6]. После пропитки носителя, остаток раствора помещали в фотоколориметр и измеряли его оптическую плотность. По построенным графикам, зная D раствора, определяли его концентрацию. Новые составы катализаторов представлены в таблице 3.

Таблица 3

Состав катализаторов после определения процента осаждения активных компонентов на носитель

Катализаторы	CuO на носителе		NiO на носителе		MoO ₃ на носителе	
	% осаждения на Al ₂ O ₃	% в составе кат-ра	% осаждения на Al ₂ O ₃	% в составе кат-ра	% осаждения на Al ₂ O ₃	% в составе кат-ра
CuNiMo/ Al ₂ O ₃ (CuO-2%) полиметаллический	87.7	1.8	93.2	2.8	82.7	8.3
CuNiMo/ Al ₂ O ₃ (CuO-4%) полиметаллический	90.2	3.6	93.1	2.8	84.4	8.4
CuNiMo/ Al ₂ O ₃ (CuO-2%) однокомпонентный	90.1	1.8	95.4	2.9	83.5	8.4
CuNiMo/ Al ₂ O ₃ (CuO-4%) однокомпонентный	95.0	3.8	95.4	2.9	90.8	9.1

Результаты и их обсуждение

Для исследования активности катализаторов была проведена серия опытов по гидроочистке дизельной и бензиновой фракции на установке проточного типа (рис. 1), в интервале температур 320 - 360°C, с шагом в 20 °С, при скорости подачи водорода 6 л/ч. Длительность опыта 1 ч., с предварительной активацией в токе водорода в течение 2 ч., скорость подачи сырья 8 мл/ч.

Основным показателем оценки активности катализаторов являлась гидродесульфидирующая способность катализатора. Концентрация серы определялась методом ускоренного определения серы (ГОСТ 1437-75) [7].

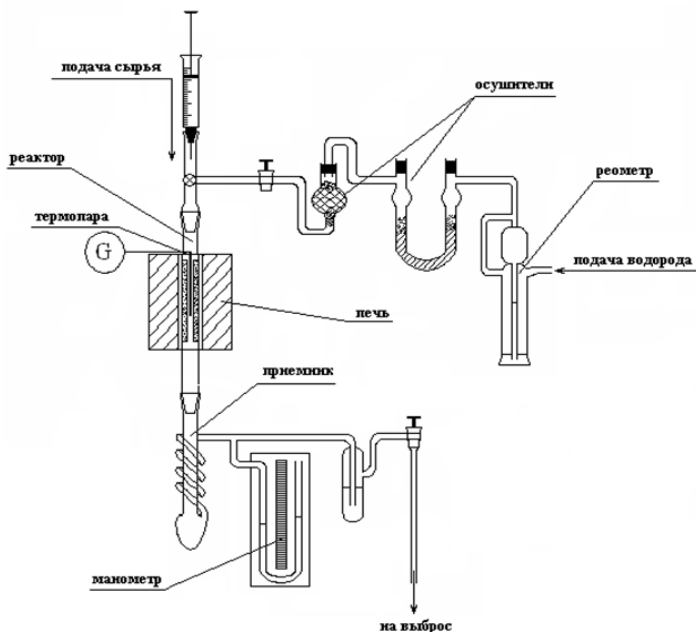


Рис. 1. Схема лабораторной установки проточного типа.

Результаты опытов по гидроочистки дизельной и бензиновой фракции представлены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4

Экспериментальные данные, полученные после гидроочистки бензиновой фракции

Катализаторы гидроочистки	Степень очистки при разных температурах процесса, %			Содержание серы, % масс.			
	320 °С	340 °С	360 °С	До гидроочистки	После 320 °С	После 340 °С	После 360 °С
CuNiMo/Al ₂ O ₃ (CuO-2%) полиметаллический	81	93	96	0.2709	0.0488	0.0163	0.0100
CuNiMo/Al ₂ O ₃ (CuO-4%) полиметаллический	63	70	83	0.2709	0.1002	0.0786	0.0449
CuNiMo/Al ₂ O ₃ (CuO-2%) однокомпонентный	88	93	96	0.2709	0.0325	0.0163	0.0100
CuNiMo/Al ₂ O ₃ (CuO-4%) однокомпонентный	65	76	84	0.2709	0.0409	0.0650	0.0948

Полученные результаты по катализаторам выявили их максимальную степень гидродесульфидирования при температуре 360°С.

Данные по активности однокомпонентного катализатора CuNiMo/Al₂O₃ (CuO-2%) показывают, что разработанный катализатор проявил наибольшую гидродесульфидирующую способность, максимальная степень очистки которого при температуре 360°С составила 96% при остаточном содержании серосодержащих компонентов 0,0100% масс., что соответствует требованиям EN 228-2004.

Таблица 5

Экспериментальные данные, полученные после гидроочистки бензиновой фракции.

Катализаторы гидроочистки	Степень очистки при разных температурах (°С) процесса, %			Содержание серы, % масс.			
	320	340	360	До	После 320	После 340	После 360
CuNiMo/Al ₂ O ₃ (CuO-2%) полиметаллический	71	75	82	0.7209	0.2100	0.1800	0.1300
CuNiMo/Al ₂ O ₃ (CuO-4%) полиметаллический	77	80	86	0.7209	0.1600	0.1400	0.1000
CuNiMo/Al ₂ O ₃ (CuO-2%) однокомпонентный	36	40	55	0.7209	0.4600	0.4300	0.3200
CuNiMo/Al ₂ O ₃ (CuO-4%) однокомпонентный	40	65	77	0.7209	0.4300	0.2500	0.1600

Как видно из таблицы 5 максимальную активность при гидроочистке дизельной фракции проявили полиметаллические катализаторы. Из них лучшая активность достигнута катализатором CuNiMo/Al₂O₃ (CuO-4%) и составила 86% при остаточном содержании серы 0.1400 % масс., что соответствует требованиям EN 590.

Исследуемый катализатор позволяет рассматривать его в качестве катализатора в процессе вторичной переработки и улучшения качества нефтяного топлива.

Выводы

1. Разработаны и исследованы катализаторы: два алюмомедьникельмолибденовых катализатора с послойным нанесением активных компонентов на носитель CuNiMo/Al₂O₃(CuO-2%) и CuNiMo/Al₂O₃(CuO-4%) и два алюмомедьникельмолибденовых катализатора с нанесением активных компонентов в один слой CuNiMo/Al₂O₃(CuO-2%) и CuNiMo/Al₂O₃ (CuO-4%).

2. В ходе серии опытов изучено влияние содержания оксида меди на активность катализаторов. Большую активность при гидроочистке бензиновой фракции проявили катализаторы с содержанием оксида меди 2%. Однако если в качестве сырья использовать дизельную фракцию большую активность проявляют катализаторы с содержанием оксида меди 4%.

3. Сравнение полиметаллических катализаторов с однокомпонентными показало, что при гидроочистке бензиновой фракции катализаторы имеют схожую гидродесульфидирующую

активность, в свою очередь при гидроочистке дизельной фракции большую активность проявляют полиметаллический катализаторы.

4. Лучшую активность при гидроочистке бензиновой фракции проявил $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CuO -2%) с нанесением активных компонентов в один слой, максимальная степень очистки которого при температуре 360°C составила 96% при остаточном содержании серосодержащих компонентов 0,0027% масс. В тоже время, для гидроочистки дизельной фракции большую эффективность проявляет $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CuO -4%) с послойным нанесением активных компонентов на носитель, лучший результат достигнут при температуре 360°C и составил 86% при остаточном содержании серы 0,1000.

5. Каталитические системы АМНМКПН (CuO -2%_{р.з.}) и АМНМКОС (CuO -2%_{р.з.}) могут рассматриваться в качестве катализаторов глубокой гидроочистки бензиновых фракций для защиты катализаторов риформинга от отравления неуглеводородными соединениями.

Литературы

1. Палмер Р.Е. Основные принципы реконструкции установок гидроочистки с целью получения сверхмалосернистого дизельного топлива / Р. Е. Палмер, Дж. У. Джонсон // Нефтегазовые технологии. - 2004. - № 4. - С. 46-47.
2. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов/ С.А. Ахметов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
3. Старцев А.Н. Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства. //Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео»; 2008; 206 с.
4. Пимерзин А.А. Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций/ Пимерзин, А.А. Н.Н. Томина, И.К. Моисеев //Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). – 2008. – Том LII, №4. – С. 41-52.
5. Зимин А.А. Приготовление и исследование свойств $\text{CuNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора для гидроочистки дизельных фракций / А.А. Зимин, Д.С. Карелов, Р.И. Кузьмина //Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сборник науч. трудов XI Всерос. конф. молодых ученых с международ. участием. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2016.-С. 110-116.
6. Крысанова Т.А., Воронюк И.В., Шкугина И.В. – Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета, 2011. – 98 с.

ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ

Кудряшова В.А., Зимин А.А., Карелов Д.С., Кузьмина Р.И.

ФГБОУ ВО "Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского"
410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская 83.
E-mail: 25765@list.ru

В настоящий момент нефтеперерабатывающая промышленность, вследствие ужесточения экологических требований и законов, стоит перед проблемами, связанными с введением более строгих стандартов на моторные топлива по содержанию серы. В связи с этим повышение качества моторных топлив является как никогда важной задачей в нефтепереработке [1].

Необходимость улучшения качества моторных топлив вызвана возросшей потребностью в нефтепродуктах высокого качества в связи с расширяющейся механизацией и экологическими требованиями к защите окружающей среды, экономией природных ресурсов нефти, которая достигается за счет сокращения удельных расходов топлив двигателями.

Серосодержащие соединения, присутствующие в большом количестве [2], представляют собой наибольшую опасность для окружающей среды, так как при сжигании дизельного топлива в двигателе ДВС образуется диоксид серы, который относится к III классу опасности [3].

Наиболее благополучные пути снижения серы в топливе – гидрогенизационные процессы: гидроочистка, гидрокрекинг, гидродеалкилирование и гидрирование углеводородов [4]. В Российской Федерации из гидрогенизационных процессов наиболее распространена гидроочистка. Производство нефтяных топлив с содержанием серы менее 50 ppm в России обеспечивается преимущественно за счёт использования импортных катализаторов.

Отсутствие технологий получения конкурентоспособных отечественных катализаторов для данных процессов создает в перспективе угрозу зависимости российской нефтеперерабатывающей отрасли от зарубежного рынка катализаторов. В связи с этим актуальной проблемой является разработка новых катализаторов процесса гидроочистки, позволяющих получать высококачественные топлива [5].

Решением проблемы стала разработка полиметаллических Al-Ni-Mo-Cu(2%) и Al-Ni-Mo-Cu(4%) катализаторов на носителе γ -Al₂O₃. Использовался метод пропитки носителя [6], т.к. он обладает относительной простотой, меньшим количеством вредных отходов и более эффективным использованием активных компонентов. Недостатком приготовления трехслойных катализаторов является то, что при нанесении каждый последующий компонент может не адсорбироваться в достаточном количестве на поверхность носителя, так как его поверхность занята предыдущим слоем. Чтобы минимизировать этот фактор активные компоненты наносились на γ -Al₂O₃ в трех разных последовательностях [7]. Таким образом, в готовом катализаторе каждый из компонентов находится «сверху» носителя, что обеспечивает наиболее полный контакт сырья с тремя компонентами.

Для приготовления катализаторов в разной последовательности были нанесены оксиды металлов: меди, никеля и молибдена из солей Cu(CH₃COO)₂×H₂O, Ni(NO₃)₂×6H₂O и (NH₄)₆Mo₇O₂₄×4H₂O соответственно. Состав представлен в табл. 1.

Таблица 1

Составы полиметаллических катализаторов

Al-Ni-Mo-Cu(2%)			
Активный компонент	NiO	MoO ₃	CuO
Массовая доля оксидов Me, масс. %	3	10	2
Al-Ni-Mo-Cu(4%)			
Активный компонент	NiO	MoO ₃	CuO
Массовая доля оксидов Me, масс. %	3	10	4

Для исследования активности катализаторов была проведена серия опытов по гидроочистке бензиновой и дизельной фракций на установке проточного типа (рис. 1), в интервале температур 320 - 360°C, с шагом в 20°C, при скорости подачи водорода 6 л/ч. Длительность опыта 1 ч., с предварительной активацией в токе водорода в течение 2 ч., скорость подачи сырья 4 мл/ч. Основным показателем оценки активности катализаторов являлась гидродесульфидирующая способность, т.е. степень очистки углеводородов [1].

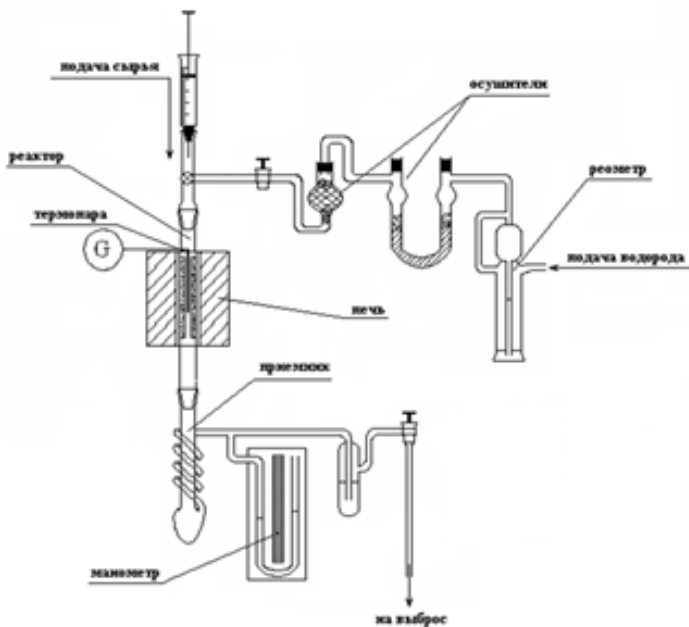


Рис.1. Схема лабораторной установки проточного типа для испытания активности катализаторов гидроочистки.

Как видно из данных таблицы наилучшую степень очистки 99% бензиновой фракции проявил Al-Ni-Mo-Cu(2%) катализатор при температуре 360°C. Отличие катализаторов состоит в том, что в их составе содержится 4% CuO, отсюда можно сделать вывод, что при увеличении содержания оксида меди ухудшается гидродесульфидирующая способность катализатора при очистке бензиновой фракции.

В отличие от бензиновой фракции, на дизельной фракции Al-Ni-Mo-Cu(4%) катализатор проявил высокую степень очистки от сернистых соединений 86%, чем Al-Ni-Mo-Cu(2%).

На промышленном катализаторе DN-200 для выявления его каталитической активности проводились испытания при тех же условиях.

Таблица 2

Результаты гидроочистки бензиновой фракции на катализаторах Al-Ni-Mo-Cu(2%) и Al-Ni-Mo-Cu(4%) при разной температуре

№ опыта	Температура, °С	Скорость подачи сырья, мл/ч	Содержание серы, % масс.		Степень очистки α, %
			до опыта	после опыта	
Al-Ni-Mo-Cu(2%)					
1	320	4	0,27	0,0488	82
2	340	4	0,27	0,0163	94
3	360	4	0,27	0,0027	99
Al-Ni-Mo-Cu(4%)					
1	320	4	0,27	0,0449	83
2	340	4	0,27	0,0786	71
3	360	4	0,27	0,1002	63

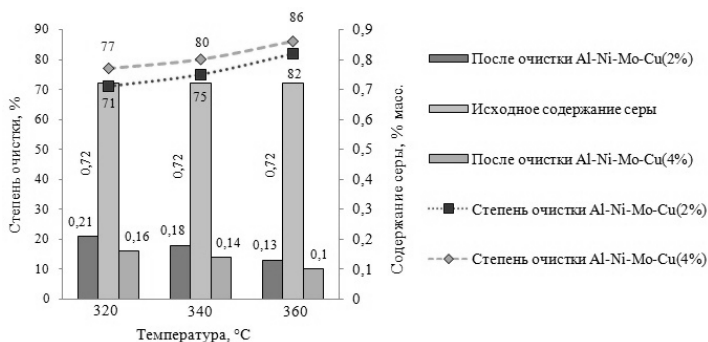


Рис. 2. Влияние температуры на степень очистки дизельной фракции нефти при скорости подачи сырья 4 мл/ч на Al-Ni-Mo-Cu(2%) и Al-Ni-Mo-Cu(4%) катализаторах.

Сравнительный анализ разработанных катализаторов с промышленной системой DN-200, которая широко используется при подготовке сырья процессов изомеризации, риформинга, каталитического крекинга [8]. Выявлено, что новые разработанные катализаторы Al-Ni-Mo-Cu(2%) и Al-Ni-Mo-Cu(4%) не уступают по каталитической активности DN-200. В высокотемпературной области протекания (360°C) Al-Ni-Cu(4%)-Mo/ γ -Al₂O₃ активнее катализатора DN-200 при очистке дизельной фракции нефти на 6%, но не желательно использовать его при бензиновой фракции, так как катализатор Al-Ni-Cu(2%)-Mo/ γ -Al₂O₃ выше по активности на 36%.

Таблица 3

Экспериментальные данные процесса гидроочистки катализатора DN-200 при разной температуре

№ опыта	Температура, °С	Скорость подачи сырья, мл/ч	Содержание серы, % масс.		Степень очистки α , %
			до опыта	после опыта	
Бензиновая фракция					
1	320	4	0,27	0,05	81
2	340	4	0,27	0,016	95
3	360	4	0,27	0,003	96
Дизельная фракция					
1	320	4	0,72	0,25	60
2	340	4	0,72	0,22	77
3	360	4	0,72	0,18	80

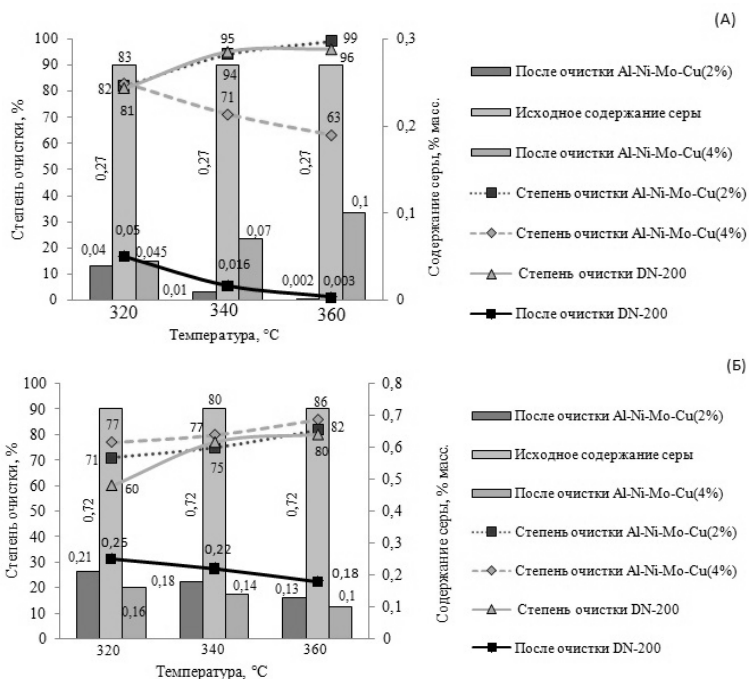


Рис. 3. Результаты сравнительного анализа разработанных катализаторов с промышленным DN-200: А) бензиновая фракция; Б) дизельная фракция.

Заключение

При изучении о строении катализаторов и их активности, а также добавлением модифицирующих добавок с разными массовыми долями, были разработаны два полиметаллических катализатора: Al-Ni-Mo-Cu(2%) и Al-Ni-Mo-Cu(4%). Проводилась серия опытов при температурном режиме от 320°C до 360°C, скорость подачи сырья составляла 4 мл/ч. Полученные данные сравнивались с промышленной системой – катализатором DN-200, который используется на современных установках производства. Эксперименты показали, что Al-Ni-Mo-Cu(2%) лучше очищает бензиновую фракцию нефти от соединений серы, а Al-Ni-Mo-Cu(4%) проявил максимальную степень очистки 86% при гидроочистке дизельной фракции углеводородов. Так в дизельном топливе содержится огромное количество соединений серы и происходит ужесточение экологических стандартов, то рекомендуется применять Al-Ni-Mo-Cu(4%) катализатор, который будет способствовать сокращению выбросов диоксида серы в атмосферу при сжигании топлива в ДВС.

Список литературы

1. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов/ С.А. Ахметов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
2. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Ч. 2-я. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1980 г.
3. Аспель Н.В. Гидроочистка моторных топлив/ Н.В. Аспель, Г.Г. Демкина. – М.: Химия, 1977. – 160 с.
4. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке/ В.П. Суханов. – М.: Химия, 1973. – 416 с.
5. Иоффе И.И. Гетерогенный катализ; Физико - химические основы. – Л.: Химия, 1985. – 224 с.
6. Ландау М.В. Катализаторы на основе молибдена и вольфрама для процессов гидропереработки нефтяного сырья/ М.В. Ландау, Б.К. Нефедов, Л.Н. Алексеенко/ тем.обзор, серия: Переработка нефти. – ЦНИИТЭНефтехим, 1985. – С. 80
7. Чоркендорф И. Современный катализ и химическая кинетика. 2-е изд./ И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт — Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. – 504 с.
8. Солодова Н.Л. Химическая технология переработки нефти и газа/ Н.Л. Солодова, Г.Н. Шайдуллина./ учебное пособие – Казань: Изд-во Каз.гос.технол.ун-та, 2006. – 124 с.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГОРЕНИЕ ТОПЛИВ

Макагон А.Н., Печенегов Ю.Я., Кузьмина Р.И.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: makagonan@mail.ru

Одним из основных инженерных расчетов является расчет параметров конструкции каталитического теплогенератора. Конструкция теплогенератора может влиять на многие параметры, один из которых – количество получаемой энергии в перерасчете на единицу затрачиваемого топлива. Идеальным критерием для статьи расхода топлив, в таком случае, является его полное догорание, которое влечет за собой максимальный выход энергии для этого вида топлива. Опишем конструкцию печи.

Конструкция печи представляет собой несколько главных составляющих. Первая – зона горения, именуемая «топка». В неё подается топливо и воздух. Форма подачи топлива зависит от его агрегатного состояния (трубки, форсунки, контролируемая подача из бункера, прямая подача оператором печи). В том числе, в топке происходят процессы горения (окисления) топлива, в ходе которых образуется значительное количество теплоты.

В зависимости от используемого топлива продукты сгорания могут быть различны. Так, например, продуктами сгорания каменного угля являются монооксид углерода, диоксид углерода, оксиды азота, диоксид серы, газообразные углеводороды различного строения, а так же твердые частички в виде летучей золы, сажи и шлака. При сжигании природного газа продуктами являются монооксид углерода, диоксид углерода, оксиды азота, а так же продукты окисления одорантов. Концентрации отходящих в окружающую среду газов не должны превышать границы установленных норм ПДК. Для этого вводят в печь блоки для преобразования или улавливания веществ – каталитаторный узел и адсорбер.

Далее дымовые газы проходят в каталитаторный узел, располагаемый в дымогазовом тракте сразу после топки. Это объясняется в первую очередь тем, что для полноценной и качественной работы каталитатора необходима большая температура. Очевидно, что температура дымовых газов уменьшается по всему ходу дымового газа

в печи. Градиент температур – от максимальной температуры горения топлива до температуры окружающей среды на выходе из трубы. В зоне катализатора составляющие дымового газа преобразуются до концентраций допустимых по нормам ПДК.

Следующей составляющей печи по ходу дымогазового тракта – зона теплосъема, в которой тепло от дымовых газов передается другим теплоносителям. Чаще всего применяют в быту теплосъем водный или воздушный. Видов теплообменных аппаратов большое множество, но в условиях домашнего отопления чаще всего применимы самые простые конструкции – рубашка с теплосъемной средой или же кожухотрубчатый теплообменный аппарат. Последний же является более эффективным из-за развитой поверхности теплообмена.

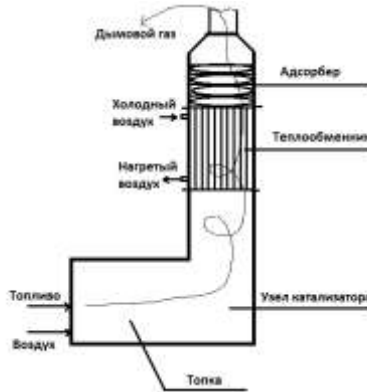


Рис 1. Общий вид воздушнонагревательной печи

Теплопередача происходит за счет разности температур фаз, участвующих в этом процессе. Энергия теплоносителя с большей температурой передается другому теплоносителю, нагревая его, для установления термодинамического равновесия.

Следующая секция аппарата - адсорбер. Гетерогенная адсорбция дымовых газов - один из основных и очень простой способ очистки от оксидов серы. Адсорбер расположен после теплообменной секции, так как при понижении температуры более эффективен процесс адсорбции.

Последняя, и при этом не менее важная часть конструкции печи - труба для отвода отходящих газов. Ее длина влияет на наличие естественной тяги в печи и как следствие - возможности процессов горения и ходу дымового газа по всему пути тракта. Путем расчета и рядом экспериментов установлено, что для разрежения -2 мм.вод.ст,

образуемых в топке печи остаточной 6 метров трубы. Таким образом, все части цепи взаимосвязаны и логически расположены в предложенном порядке.

Наиболее эффективным методом сжигания топлив является каталитический, в котором окисление топлива осуществляется на поверхности катализатора при относительно низкой температуре. При этом обеспечивается максимальная конверсия топлива в продукты полного окисления и снижается образование оксидов азота. Отличие каталитического сжигания от других типов горения заключается в том, что топливо преимущественно окисляется на поверхности твердых катализаторов без образования или при минимальном вкладе открытого пламени. В результате на поверхности катализатора происходит химическое взаимодействие компонентов топлива с поверхностным кислородом с последующей регенерацией восстановленной поверхности кислородом газовой фазы. Активность катализатора в процессе полного окисления в значительной степени определяется энергией связи кислорода поверхности. По сравнению с традиционными способами сжигания наличие катализатора позволяет смягчить требования к термохимическим свойствам конструкционных материалов аппаратов, уменьшить потери тепла через стенки, упростить управление процессом.

Катализаторы в условиях эксплуатации подвергаются химическому, термическому и механическому воздействиям. Под химическим подразумевается воздействие реакционной смеси, которое может приводить к фазовым превращениям активного компонента и подложки, отложению продуктов уплотнения или кокса (в случае стехиометрической смеси), отравляющему действию серы, щелочных и других металлов, присутствующих в составе неочищенных топлив. Термическое воздействие обусловлено как продолжительной эксплуатацией катализатора в области температуры до 1 000 К, так и кратковременными перегревами отдельных частиц (или блоков) катализатора до 1 400 К, возможными из-за неравномерного распределения топлива над газораспределительной решеткой со значительным выделением тепла на отдельных гранулах или блоках. Механическое воздействие происходит при эксплуатации в режиме кипящего слоя. При этом возможно истирание гранул и блоков катализатора, а также раскалывание и разрушение монолитов в результате соударения частиц катализатора между собой, с частицами песка и с поверхностью теплообменных труб. При использовании неподвижного слоя блочных катализаторов в сжигании угля

абразивными свойствами могут обладать и частицы угля. Все три фактора тесно взаимосвязаны и в целом приводят к дезактивации катализатора. К катализаторам сжигания топлив предъявляются особые требования: высокая каталитическая активность, достаточная для «зажигания» процесса при возможно низкой температуре, стабильность при длительной, до 4 000 ч, эксплуатации в течение одного отопительного сезона, износ к истиранию и разрушению не более 0.5 %, устойчивость к каталитическим ядам. В зависимости от условий процесса (вида топлива, наличия или отсутствия дополнительного рабочего тела, осуществляющего теплообмен) были испытаны различные варианты катализаторов.

В ходе экспериментов на каталитическом теплогенераторе, при использовании портового газоанализатора, было проверено несколько режимов работы с изменением подачи окислителя путем последовательного открытия и закрытия дверок бункера для подачи топлива и зольника. Показателями эффективности было содержание оксидов азота, углерода, серы, а так же концентрация углеводородов и остаточного кислорода. По количеству минимальных значений, самый оптимальный режим, когда зольник и топливная камера закрыты и в печь не подаётся новая порция угля.

Таблица

Содержание веществ в дымовом газе

Вещество	Значение	
	ppm	Мг/м3
CO	34,00	39,60
NO _x	147,00	183,43
SO ₂	33,00	87,85

Очевидно, что этот режим является, наиболее, экологически чистым, что позволяет указать на его эффективность.

Литература

1. Макагон А.Н., Кузьмина Р.И. «Каталитический теплогенератор для сжигания угля» // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сборник науч. трудов XI Всерос. конф. молодых ученых с международ. участием. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2016. - 214 с: ил.:
2. Машины и аппараты химических производств: Примеры и задачи. Учебное пособие для студентов вузов./И.В.Доманский и др. Под общей ред. В.Н.Соколова.Л.: Машиностроение, Ленингр.отд.-ние. 1982. 364с.
3. Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию /Г.С.Борисов и др. Под ред. Ю.И.Дытнерского, М.: Химия, 1991. 496с.
4. Физика горения и взрыва, 2015, т. 51, N2 УДК 544.452:544.47;544.478:544.032.2:544.032.4 Каталитическое сжигание: Достижения и проблемы. В. Н. Пармон, А. Д. Симонов, В. А. Садыков, С. Ф. Тихов

СОРБЕНТЫ ДЛЯ СБОРА НЕФТЕПРОДУКТОВ.

**Тепляков Д.В., Поликанова А.В., Зверев Д.А.,
Свешникова Е.С., Кузьмина Р.И.**

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: elena-sveshnikova@yandex.ru

Перспективным направлением утилизации осадков сточных вод является их переработка с целью получения продуктов, используемых в промышленном производстве и теплоэнергетике. Осадок процесса очистки сточных вод включает: органические соединения, минеральную составляющую и воду. Технология переработки илового осадка очистки сточных вод включает несколько стадий: сушка осадка, термолиз, выгрузка кокса, очистка жидкого продукта, каталитическая переработка. Одним из наиболее разработанных процессов промышленной переработки осадков сточных вод, отдельно и в комплексе с переработкой твердых бытовых отходов является пиролиз. В результате переработки и утилизации можно получить товарную продукцию: газ, пиролизное топливо, углерод (кокс).

Имеющиеся данные по пиролизу осадков свидетельствуют о том, что при содержании в осадке более 25% сухого вещества этот процесс может происходить без добавления других видов топлива с поддержанием в то же время температуры в камере догорания выше 760° С. Требуемое содержание сухого вещества в осадке, поступающем на пиролиз, в каждом конкретном случае устанавливается в зависимости от теплоты его сгорания.

Соотношение получаемых газа, смолы и полукокса зависит главным образом от температуры процесса, а также от содержания в исходном продукте органических веществ и его влажности. Средний состав продуктов пиролиза осадков сточных вод следующий: полукокс – 45%, первичный деготь – 20%, газообразные продукты -10%, пары воды – 15%, общие потери – 10%. Образовавшийся в результате пиролиза осадков полукокс, представляющий собой черную массу, легко рассыпающуюся в порошок. Содержание золы и беззольного вещества в этой массе примерно одинаковое. Полукокс широко используется в промышленности. Его можно утилизировать как топливо, а также использовать в процессе получения азота и фосфора.

В процессе пиролиза осадков сточных вод образовались газ, вода, общая жидкость, твердый остаток. Выход продуктов представлен в таблице 1.

Таблица 1

Выход продуктов пиролиза ила на сырьё, %				
Газ	6,9	12,8	15	8,0
Вода	67	42,9	25,7	24,6
Жидкость общая	78,2	53,2	50,3	39,1
Твердый остаток	13,9	28,8	32,9	27,2
Потери	0,9	5,3	1,8	1,1

Использование твердого остатка представляет особый интерес. Его состав и свойства являлись предметом дальнейшего изучения.

Термоаналитическое исследование твердого остатка процесса пиролиза ила проведено в интервале температур 20-1000°С. Масса навески составила 100 мг.

Анализ кривых термогравиметрии и дифференциально-термического анализа показал, что процесс можно разделить на несколько стадий: 20-70°С – без изменения массы материала; в интервале температур 70-250°С убыль массы составляет 6%; в интервале температур 250-570°С происходит медленное уменьшение массы, о чем можно судить по положению кривой ТГ (очень пологая). Убыль массы составляет 39%.

В этом интервале на кривой ДТА наблюдается размытый экзотермический эффект с двумя нечеткими максимумами при 320 и 450°С. Убыль массы и наличие экзотермического эффекта свидетельствуют о выгорании (окислении) органической составляющей исходного образца. Выше 570°С на ДТА отсутствуют эффекты, а положение кривой ТГ свидетельствует о медленной убыли массы и к 1000°С общая убыль составляет 44-45%. В литературе имеются работы по использованию таких твердых остатков в качестве сорбентов.

В своей работе твердый остаток ила после пиролиза использовали в качестве сорбента для сбора нефти с поверхности воды. Нефтяная отрасль является главной на сегодня для мировой экономики. До последнего времени считалось допустимым, что до 5% от добытой нефти естественным путем теряется при ее хранении и перевозке. Это означает, что в среднем в год попадает в окружающую среду более 150 млн. тонн нефти, не считая потерь при различных катастрофах с танкерами или нефтепроводами.

Накопившийся мировой опыт по ликвидации аварийных разливов на водной и грунтовой поверхностях все больше свидетельствует о преимуществе сорбционных методов, которые позволяют оперативно и

с меньшими затратами осуществить сбор и переработку нефти и нефтепродуктов.

Для утилизации нефтепродуктов используют разнообразные сорбенты, как природные, так и синтетические. Однако их производство связано с дополнительными материальными и энергетическими затратами. Актуальным для решения этой проблемы является поиск материалов, накапливающихся в значительном количестве в виде отходов различных производств.

Исследование сорбции твердого остатка после пиролиза осадка сточных вод проводилось по нефти. Количество сорбента в эксперименте определялось необходимостью полного сбора нефти. Большой сорбционной способностью по нефти обладают мелкодисперсные образцы 4,3 г/г., (что составляет 9=86% от общего количества нефти на поверхности воды в модельной системе). При крупнодисперсном продукте сорбция составила 3,2 г/г (64%). В случае значительных разливов, с увеличением толщины слоя нефтепродукта на поверхности воды, наблюдается повышение сорбционной способности твердого остатка по нефти - до 4,7 г/г (94%).

При использовании сорбентов для сбора нефтепродуктов с водной поверхности особенно важен такой показатель как плавучесть материала. Запаса плавучести должно хватать до завершения операции сбора отработанного сорбента. Исследование плавучести сорбента насыщенного нефтепродуктами показало, что при толщине слоя нефтепродукта 5 мм, с увеличением времени (до 48 часов) нахождения отработанного сорбента на поверхности воды отмечается тенденция к снижению сохранности плавучести для нефти с 80 до 23%.

Использование твердого остатка после пиролиза осадков сточных вод может быть целесообразным в качестве сорбентов для сбора нефтепродуктов с водных поверхностей.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ НЕФТИ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Усова Д.В., Кузьмина Р.И.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.
E-mail: usova.darya2017@yandex.ru

В последнее время обсуждается вопрос утилизации попутного нефтяного газа, и предпринимаются попытки выработки решений для обеспечения повышения степени его утилизации. Решать вопрос утилизации (проблему) надо потому, что сжигание ПНГ приводит к ухудшению экологической ситуации.

Д.А. Медведев: «Вопиющим фактом или примером неэффективного использования энергоресурсов остаётся сжигание попутного газа. Загрязняется и окружающая среда, и десятки миллиардов рублей превращаются в дым. Правительство ещё раз недавно обратилось к этой теме и обещало покончить с этим безобразием. Действовать нужно решительно и быстро, и никаких отговорок от добывающих компаний не принимать. Эта тема, кстати, весьма популярна» [1].

Имея значительные сырьевые ресурсы, Россия не является лидером в нефтехимической отрасли. Чтобы вырваться из числа аутсайдеров, требуется реализовать ряд глобальных проектов по строительству трубопроводов для транспортировки продуктов переработки попутного и природного газа стоимостью в миллиарды долларов. Сейчас газ, содержащийся в добываемой нефти, не всегда идёт на переработку, порядка 20 млрд. куб. метров в год просто сжигается. По этому показателю Россия находится на непочётном первом месте в мире. Хотя из него можно производить массу полезных вещей, к примеру, энергосберегающие стеклопакеты, шины или детали для автомобилей. Побочные продукты от нефти и газа, как известно, используют для производства полипропилена, полиэтилена, каучуков и других нефтехимических продуктов. На рис. 1 представлены основные направления утилизации газа.

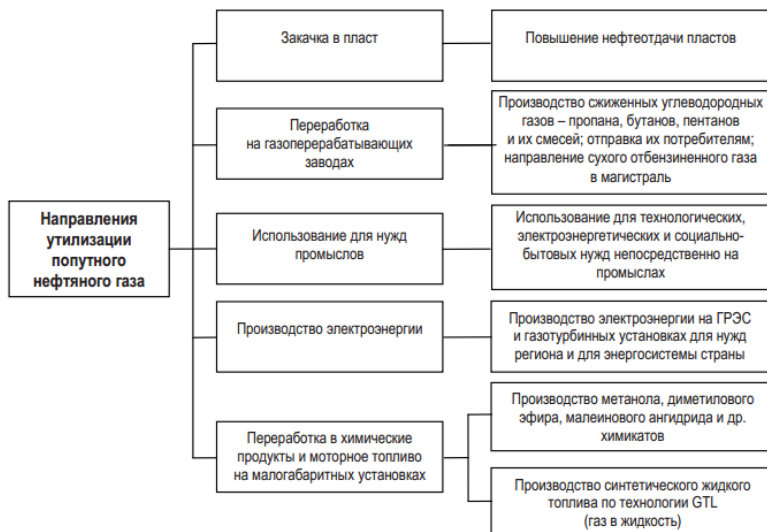


Рис.1. Направления утилизации попутного газа и возможные технологии.

Для выбора оптимального варианта технологий переработки ПНГ следует учитывать ряд факторов, главными из которых можно считать потребность системы газоснабжения в поставках газа; ресурсы ПНГ на месторождении; состав газа, в частности, содержание неуглеродных компонентов; технико-экономические и производственно-финансовые показатели технологий по утилизации газа; расстояния от месторождений до пунктов сбора ПНГ, а последних – до газоперерабатывающих заводов и центральных газодифракционирующих установок; объемы выбросов вредных веществ по стадиям технологической цепочки утилизации ПНГ и допустимые ограничения по объемам выбросов.

Экспериментальная часть

Исследование процесса превращения пропан-бутановой фракции проводили на лабораторной установке с реактором проточного типа со стационарным катализатором. Схема лабораторной установки представлена на рис. 2.

Свойства цеолитов и возможности их использования исследовались во многих областях науки: неорганической, органической, физической и коллоидной химии, биохимии, минералогии, катализе и др. Модифицирование катализатора металлами является эффективным способом изменения свойств высококремнистых цеолитов типа ZSM-5

для изменения его активности и селективности в процессах нефтепереработки.

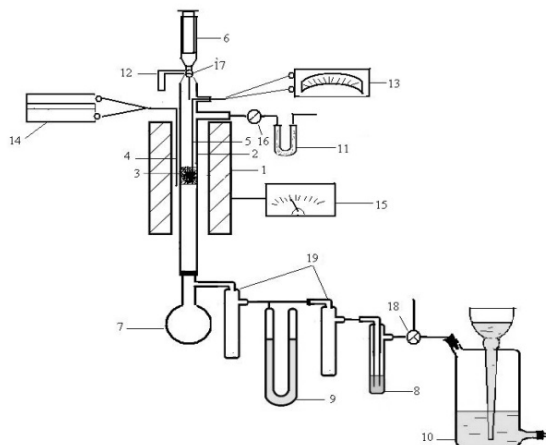


Рис.2. Схема лабораторной установки.

Для проведения сравнительного анализа был приготовлен катализатор 1,5% Zr-ZSM-5 модуль 100. Катализатор был получен методом пропитки. Высококремнистый цеолитный катализатор с модулем 100 прокаливали в муфельной печи при температуре 600°C в течение 2 часов. Остудив до комнатной температуры, пропитали раствором соли $Zr(SO_4) \cdot 4H_2O$. Согласно литературным данным [2,3], опыты проводились при 500°C, атмосферном давлении и скоростью подачи 670 и 1340 мл/час на двух катализаторах ZSM-5(100) и 1,5% Zr-ZSM-5(100).

В таблице 2 содержатся данные о газовом продукте превращения ПБФ на катализаторах ZSM-5(100) и 1,5% Zr ZSM-5(100).

Таблица 1

Состав исходного сырья (пропан-бутановая фракция)

Вещество	%, масс.
CH_4	0,4
C_2H_6	0,4
C_3H_8	32,2
i-C ₄ H ₁₀	28,5
n-C ₄ H ₁₀	38,5

Таблица 2

Состав газового продукта на ZSM-5(100) и 1,5% Zr ZSM-5(100)

Компонент, % масс.	Катализатор	
	ZSM-5(100)	1,5% Zr ZSM-5(100)
CH ₄	5,8	7,1
C ₂ H ₄	3,4	-
C ₂ H ₆	6,6	19,0
C ₃ H ₈	34,1	57,3
i-C ₄ H ₁₀	23,2	7,1
n-C ₄ H ₁₀	23,9	6,4
i-C ₅ H ₁₂	1,8	1,7
n-C ₅ H ₁₂	1,2	1,4

По данным таблицы делаем вывод, что внедрение металла в структуру цеолита, приводит к увеличению содержания этана и пропана, и заметно снижает долю углеводородов C₄ – C₅. Наличие циркония в катализаторе способствует образованию жидкого продукта, состав которого представлен в табл. 3.

Таблица 3

Состав жидкого продукта превращения ПБФ
в зависимости от скорости подачи сырья

Группа, % масс.	Скорость подачи сырья, мл/час	
	1340	670
Парафины	2,2	0,7
Изопарафины	19,8	7,8
Ароматика,	60,5	64,7
Бензол	7,0	8,9
Толуол	29,5	32,0
Ксилол	15,0	13,7
Нафтены	2,2	1,8
Олефины	0,2	0,1
Оксигенаты	0,1	0,07

Из приведенных в таблице данных видно, что модифицирование цеолитного катализатора цирконием приводит к увеличению активности каталитической системы в процессе конверсии ПБФ. В ходе реакции исходный пропан подвергается дегидроциклизации с образованием ароматических соединений.

При увеличении времени контакта возрастает содержание ароматических углеводородов, в том числе и бензола. Значительно снижается содержание изопарафинов. Ароматические углеводороды представлены бензол-толуол-ксилольной фракцией, содержание которых

соответственно равно 8,9 %, 32%, 13,7%. В таблицах 4 и 5 представлен материальный баланс процесса превращения пропан-бутановой смеси.

Таблица 4
Материальный баланс превращения пропан-бутановой смеси
при скорости подачи 670 мл/час

Сырьё	Мл	Грамм	%	Продукты	Мл	Грамм	%
ПБФ	2000,0	4,1	100	Газовый	1850,0	3,0	73,2
				Жидкий	1,0	0,9	21,9
Всего				Потери			4,9

Таблица 5
Материальный баланс превращения пропан-бутановой смеси
при скорости подачи 1340 мл/час

Сырьё	Мл	Грамм	%	Продукты	Мл	Грамм	%
ПБФ	2000,0	4,1	100	Газовый	1600,0	2,5	61
				Жидкий	1,0	0,8	19,5
Всего				Потери			19,5

Таким образом, конверсия пропан-бутановой смеси при скорости подачи 1340 мл/ч и 670 мл/ч, соответственно равны 80,5% и 95%.

Доказано, что в результате конверсии пропан-бутановой смеси на модифицированном катализаторе, получается преимущественно бензол-толуол-ксилольная фракция. Селективность по бензолу, толуолу и ксилолу составила 8,8%, 32%, 13,7%, соответственно.

Список литературы

1. Коржубаев, А.Г. Аналитический доклад об экономических и экологических издержках сжигания попутного нефтяного газа в России. Проблемы и перспективы эффективного использования попутного нефтяного газа в России./ Д.А. Ламерт, Л. В. Эдер// Бурение и нефть. - 2012. - № 04. – С. 15-18.
2. Скворцов, Е. В. Газовая хроматография/ Е. В. Скворцов, В. Ф. Ильин. Саратов: СГУ. 1997. С. 63.
3. Кузьмина, Р.И., Фролов, М.П., Восьмериков, А.В., Юркин, Н.А. Исследование активности Pt-содержащего цеолитного катализатора в процессе превращения пропан-бутановой смеси. Изв. Саратов. ун-та. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. – 2010. – Вып. 2. – С. 26-30.

**Секция
ТЕОРИЯ И МЕТОДИКА
ПРЕПОДАВАНИЯ ХИМИИ**

ЛИЧНОСТНО-ОРИЕНТИРОВАННЫЙ ПОДХОД К ОБУЧЕНИЮ ХИМИИ

Егорова А.А., Кожина Л.Ф., Косырева И.В.

ФГБОУ ВО "Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского"

410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская 83.

E-mail: i_kosyreva@mail.ru

«Для того, чтобы ученик учился хорошо, нужно чтобы он учился охотно» (Л.Н. Толстой). Действительно, человек, увлеченный чем-либо, проявляет значительно больше воли, настойчивости, терпения, упорства, чем тот, который относится к делу без интереса и любви.

Поэтому важно пробудить у учащихся эмоциональное, положительное отношение к обучению, именно этим должны руководствоваться будущие учителя химии. Отношение учащихся к занятиям, к изучаемой дисциплине, к преподавателю зависит от отношения самого преподавателя к своему делу, от его знаний, таланта и от умения пользоваться разнообразными формами и методами обучения. В ходе учебного процесса педагог часто сталкивается с проблемой неодинакового усвоения разными учениками одного и того же учебного материала при достаточном уровне развития интеллектуальных способностей. Сущность личностно-ориентированного подхода состоит в том, что к комплекту заданий, предлагаемым учащимся, которые занимаются по единой программе и одному учебнику предъявляются разные требования, и они получают возможность усваивать материал на разных уровнях. Деление учащихся на группы с учетом их индивидуальных, психологических особенностей и организация работы с этими группами дают хорошие результаты. Группа заданий состоит из 3 подгрупп. Выполнение заданий 1-го уровня оценивается «удовлетворительно»; 2-го уровня - на оценку «хорошо»; 3-го уровня - на оценку «отлично». При такой системе к процессу обучения строго фиксируются знания и умения учащихся; стимулируется повышение личного рейтинга и активизируется учебная деятельность обучающихся: объективно выявляются пробелы и подбираются дифференцированные задания для их устранения. Не подавляется мотивация учащихся, так как отсутствует оценка «2», которая прочно ассоциируется у обучающихся с «боязнью неуспеха» и зачастую служит просто средством наказания за неправильный ответ и

наиболее часто приводит к состоянию, когда учащийся замыкается в себе и не контактирует, как со сверстниками, так и преподавателем. Введение системы дифференцированных заданий по химии позволяет повышать продуктивность занятия, активизировать учебно-познавательную деятельность учащихся, углублять знания по изучаемой дисциплине. Предлагаемые задания отличаются разной степенью трудности. Все задания предусматривают знание одного и того же учебного материала, но отличаются тем, что требуют для выполнения различных умственных действий.

В основу системы дифференциального обучения можно положить классификацию академика В.П.Беспалько [1]:

1 уровень – ученический: учащийся не способен самостоятельно, без помощи извне (подсказка, инструкция, алгоритм) воспроизводить и применять усвоенную информацию. Использование тестов с выбором ответа из предложенной серии ответов — это типичный пример деятельности на первом уровне, поскольку предлагаемые на выбор ответы являются подсказкой и деятельность учащегося состоит в *узнавании* ранее усвоенной информации.

2 уровень – типовой: учащийся способен воспроизводить по памяти ранее усвоенную информацию и применять усвоенные алгоритмы деятельности без помощи извне для решения *типовых* задач. Никакой новой информации на этом уровне деятельности не создаётся, а только воспроизводится то, что ранее было заучено.

3 уровень – эвристический: соответствует комбинаторное мышление учащегося для решения нетиповых задач. Решение подобных задач, как правило, сопровождается развёрнутыми обсуждениями возможных альтернатив и экспериментированием.

4 уровень – творческий: предполагает способность учащегося добывать *объективно новую* информацию, благодаря своим уникальным способностям к данному виду деятельности и эффективной подготовки к ней.

Рассмотрим в качестве примера задания, которые студенты - будущие учителя могут использовать на уроках химии:

Вариант 1 (Тестовое задание) - величина, показывающая отношение массы растворенного вещества к массе раствора это: а) v б) ϕ в) ω г) ρ

Задание требует от учащегося знание и умение применения на практике ранее полученных теоретических знаний, а не логического мышления - соответствует ученическому уровню.

Вариант 2 (Облегченная задача) - соответствует типовому уровню: сколько поваренной соли (г) содержит 15% раствор массой 400 г?

Для решения задачи учащемуся необходимо иметь навыки выполнения следующих действий: знать и уметь записывать основную формулу для нахождения массовой доли вещества в растворе; уметь выводить и записывать формулы для нахождения неизвестной величины из исходной формулы; уметь применять полученную формулу для решения задачи и производить математические расчеты.

Вариант 3 (Задача средней сложности) - соответствует эвристическому уровню: сколько соли и воды в (г) потребуется для приготовления 200 г 10% раствора?

Для решения задачи учащемуся необходимо иметь навыки выполнения следующих действий: знать и уметь записывать основную формулу для нахождения массовой доли вещества в растворе; уметь выводить и записывать формулы для нахождения неизвестной величины из исходной формулы; уметь логически мыслить и понимать смысл задачи и поставленного вопроса; уметь применять полученную формулу для решения задачи и производить математические расчеты.

Вариант 4 (Усложненная задача) - соответствует творческому уровню: какую массу раствора поваренной соли с массовой долей 10% понадобится для получения раствора массой 320 г с массовой долей 22,5%? Воду какой массы нужно выпарить из полученного раствора (массой 320 г с массовой долей 22,5%) для получения насыщенного раствора при температуре 20°C, если для приготовления насыщенного раствора поваренной соли при данной температуре нужно в 100 г воды растворить 36 г соли.

Для решения задачи учащемуся необходимо иметь навыки выполнения следующих действий: знать и уметь записывать основную формулу для нахождения массовой доли вещества в растворе; уметь выводить и записывать формулы для нахождения неизвестной величины из исходной формулы; уметь логически мыслить и понимать смысл задачи и поставленного вопроса; уметь выдвигать предположения и гипотезы для нахождения неизвестной величины, анализировать, как изменится состав раствора при различных температурных условиях, концентрациях веществ; уметь разделять сложные задачи на части и видеть алгоритм их решения.

Литература

1. Беспалько В.П. Природосообразная педагогика / В.П.Беспалько. – Москва: Народное образование, 2008. – 512с.

ИНДИВИДУАЛИЗАЦИЯ ОБУЧЕНИЯ СТУДЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Егорова А.А., Кожина Л.Ф., Косырева И.В.

ФГБОУ ВО "Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского"
410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская 83.
E-mail: kozhina.49@mail.ru, i_kosyreva@mail.ru

Наиболее привлекательным для студентов 1 курса, изучающих химию, является выполнение химического эксперимента. Познавательный интерес студентов к данному виду деятельности обусловлен практически полным отсутствием лабораторных работ в школе. Именно познавательный интерес нужно использовать для развития и повышения мотивации студентов к обучению. В связи с этим от преподавателей химии требуется особый подход к каждому студенту. Для студентов любого направления подготовки лабораторный практикум по химии является «начальной экспериментальной школой», определяющей дальнейший процесс обучения: будет он успешным или нет. Студенты 1 курса в основном характеризуются отсутствием умения учиться, работать с различными источниками информации, наблюдать, сравнивать и анализировать явления. Индивидуальный подход к студентам при выполнении химического эксперимента позволяет устранить ориентацию преподавателя на «среднего» студента, избежать усредненного темпа обучения, одинакового по содержанию процесса обучения для всех обучающихся. Такой подход к организации лабораторных работ позволяет создать условия для развития образовательных потребностей студентов и их творческих способностей; интерактивного взаимодействия обучающихся, эффективной связи преподаватель-студент.

При этом реализуется основное требование современного подхода к обучению – усиление самостоятельной работы обучающихся, приобретенные при этом знания являются более глубокими, что согласуется со словами И.Эккермана: «от всех приобретенных знаний у нас остается то, что мы применили на практике».

В связи с этим практически в каждой лабораторной работе имеются задания, имеющие поисково-исследовательский характер (на распознавание веществ) и на заключительной стадии лабораторного

практикума выполняется экспериментальная контрольная работа, позволяющая оценить приобретенные экспериментальные навыки.

Основным затруднением в реализации индивидуального подхода к обучению студентов является недостаточность материальной базы лабораторий (реактивов и оборудования). Второй причиной является незначительное число методических рекомендаций для обеспечения такого вида деятельности студентов.

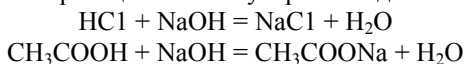
Студенты, при обучении которых применялся индивидуальный подход, лучше владеют экспериментально-исследовательскими умениями и навыками; способностью обработки данных исследования и интерпретации результатов. Эффективность применения индивидуального подхода к процессу обучения студентов проявляется в итогах сессии; в участии студентов в выполнении научно-исследовательских работ, в конференциях и конкурсах исследовательских работ различного уровня.

В качестве примера можно рассмотреть лабораторный практикум по дисциплине «Общая и неорганическая химия». Студенты 1 курса впервые экспериментально знакомятся с реакцией нейтрализации при изучении темы «Растворы и их свойства». Студентам во время лабораторной работы предлагается провести реакцию взаимодействия соляной кислоты, серной или уксусной кислоты с гидроксидом натрия (или калия). Каждый студент использует вещества по своему выбору. Студентам предлагается ответить на вопросы:

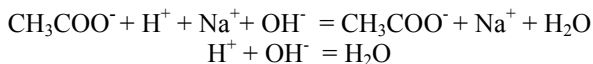
Какие химические соединения способны к проявлению общих кислотных свойств? Что доказывает изменение окраски индикатора в растворе?

При выполнении данного эксперимента студенты должны показать следующие знания: с точки зрения процесса диссоциации изменение окраски индикатора доказывает появление и преобладание в растворе относительно друг друга катионов водорода и гидроксид-ионов. Общие кислотные свойства химических соединений обусловлены наличием в растворе катионов водорода. Изменение окраски индикатора может наблюдаться в растворах основных или кислотных гидроксидов и солей.

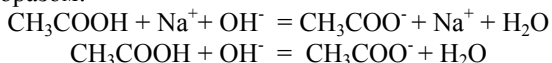
При выполнении эксперимента основная часть студентов сразу же записывает уравнение реакции в молекулярном виде:



На просьбу представить уравнения реакции в ионном виде появляется запись:



Такая запись краткого ионного уравнения нейтрализации справедлива только для взаимодействия сильной кислоты с сильным основанием. Напомним, что сила кислоты или основания оценивается величиной константы диссоциации. Если константа диссоциации какой либо кислоты (основания) больше единицы, то равновесие в растворе смещено в сторону продуктов диссоциации и вещество проявляет свойства сильного электролита, меньше единицы – слабого электролита. При этом студенты забывают о том, что уксусная кислота является слабой кислотой и в растворе находится преимущественно в виде молекул и уравнение реакции нейтрализации должно быть представлено следующим образом:



Затруднения появляются также, когда студентам предлагается для проведения этой реакции сделать ее «видимой (цветной)». Студенты испытывают затруднения при выборе индикатора и описании последовательности своих действий при проведении экспериментального взаимодействия веществ.

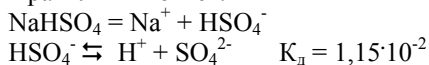
Предлагается студентам дополнительные задания, с помощью которых они могут проверить свои знания:

Проверь себя....

Студентам предлагается написать уравнение диссоциации в водном растворе гидросульфата натрия и указать среду и свойства раствора.

Значительная часть студентов считает, что среда раствора кислотная, т.к. присутствуют катионы H^+ .

Правильный ответ:



Среда раствора кислотная. Изменение окраски индикатора лакмуса доказывает наличие катионов водорода в растворе.

Кислотные свойства раствора выражены в сильной степени, т.к. соль образована самой сильной двухосновной кислотой. Кислотные свойства проявляются при взаимодействии с металлами, основными оксидами и гидроксидами, солями (если образуется газ или осадок).

Студентам для обоснованного ответа предлагается составить необходимые уравнения реакции и экспериментально проверить свои предположения.

О РОЛИ ЖУРНАЛИСТИКИ В ФОРМИРОВАНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ КУЛЬТУРЫ СТУДЕНТОВ ИНСТИТУТА ХИМИИ СГУ

Кастерин А.С., Косырева И.В., Кожина Л.Ф

ФГБОУ ВО "Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского"

410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская 83.

E-mail: kasterin.sasha98@gmail.com

В Федеральном законе от 10 января 2002 г. № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды» воспитание и формирование экологической культуры отнесены к числу основных принципов охраны окружающей среды. Основными направлениями формирования экологической культуры являются экологическое образование, экологическое воспитание, экологическое просвещение и экологическое управление. Экологическое образование - систематическая деятельность по широкому распространению в обществе основ экологических знаний, умений и навыков в сфере охраны окружающей среды.

Экологическая проблематика является одним из важнейших тематических направлений современных российских СМИ. Экологическая пресса подразделяется на ряд направлений: политико-правовое и социальное, познавательное, эколого-экономическое, нравственно-эстетическое, направление экологической безопасности, направление защиты экологических прав человека.

К основным жанрам экологической журналистики можно отнести следующие: «горячая» новость - оперативная информация об экологических происшествиях; статья-справка - справочная информацию по той или иной проблеме или событию; интервью с экспертом; репортаж.

Функции современной экологической журналистики:

информационная - предоставление аудитории объективных данных о реальном положении дел в сфере экологии;

образовательная - формирование экологического сознания;

воспитательная - формирование у аудитории нравственного, гуманного отношения к природе;

организаторская - воздействие на поведение людей, объединений усилий при решении той и иной экологической проблемы;

контролирующая - контроль за деятельностью властных структур, способствующих улучшению окружающей среды и ее безопасности для человека;

рекреативная (восстановительная) - предоставление аудитории возможности восстановить свои силы.

На сегодняшний день российская экопресса занимает свою нишу на рынке СМИ: газета «Зеленый мир», газета «Природно-ресурсные ведомости», журнал «Экос», журнал «Зеленый крест», журнал «Свет», журнал «Экология и жизнь», бюллетень «Гринпис в России», журнал «Экоград». Данные издания, безусловно, полезны студентам и преподавателям Института химии СГУ.

В 2017 году в Институте химии проведено более 12 мероприятий экологической направленности, в которых участвовали студенты, обучающиеся по направлениям «Химия», «Химическая технология», «Техносферная безопасность» и «Педагогическое образование»: экологический конкурс «Экология и мы», посвященный Дню Земли; эковыставка со студентами в рамках дисциплины «Экологическая культура» и «Социальная экология и экология человека» по экопросвещению, по разделному сбору мусора в России и проведена установка баков для сбора бумаги в корпусе; подготовлена сборная команды студентов Института химии и Географического факультета СГУ «Экологи СГУ» к участию с публикацией в Международной молодежной онлайн конференции «Образование в интересах устойчивого развития» и др.

Каждое из мероприятий освещалось в виде объявлений и статей-справок на сайте Института химии СГУ (<http://www.sgu.ru/structure/chemical>), а также в информационных группах социальной сети «В контакте» (<https://vk.com/instituthimiiiinfo>). Благодаря социальным сетям информация, как о предстоящем, так и о прошедшем мероприятии в Институте химии поступала гораздо быстрее как к студентам, так и к преподавателям, что упрощало работу организаторам мероприятия.

Как и в любом журналистском материале, следует проверять информацию, применять достоверные источники, следовать законодательству в сфере информации. Информационная поддержка на сайте Института химии осуществлялась проф. Сорокиным В.В., ответственными за предоставляемую информацию являлись организаторы мероприятий, директор Института химии, ответственные за социальную и воспитательную работу, кураторы, тьюторы, глава информационного сектора, а также председатель студенческого совета Института химии.

Информирование студентов служит основой экологической направленности учебного процесса.

РОЛЬ ХИМИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА В ПРОЦЕССЕ ПОДГОТОВКИ БУДУЩЕГО УЧИТЕЛЯ ХИМИИ

Кайбалиев А.Г., Кожина Л.Ф., Акмаева Т.А.

ФГБОУ ВО "Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского"

410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская 83.

E-mail: akmaievat@mail.ru

Учащихся школы, изучающих химию, в наибольшей степени интересует выполнение химического эксперимента. Однако, учитывая малое время, отводимое на изучение химии базового уровня, именно химический эксперимент, в основном, не проводится учителями школы. В результате этого школьные учителя теряют практические навыки, приобретенные ими при обучении в ВУЗе. Это привело к падению интереса обучающихся к химии и снижению их познавательной активности. В настоящее время обучение химии в школе направлено на подготовку к ОГЭ и ЕГЭ, что сводится, в основном, к работе учителя и обучающихся с заданиями ФИПИ. Поэтому, число школьников, выбирающих экзамен по химии, значительно уменьшилось, а в результате и число абитуриентов, поступающих в Институт химии СГУ. Кроме того, наблюдается значительное снижение уровня подготовленности учащихся. Все вместе взятое привело к тому, что число желающих получить педагогическое образование и стать учителями химии резко сократилось. Академическая группа студентов немногочисленна и составляет 10 - 15 человек, в основном это выпускники общеобразовательных школ области.

Процесс модернизации и реформирования обучения требует от педагога изменения подхода к методике обучения и развитию индивидуально-личностного отношения учащихся к учению. Основное внимание должно быть направлено на развитие мышления и возрастания мотивации учащихся.

Одной из профессиональных дисциплин направления подготовки «Педагогическое образование» является «Методика организации химического эксперимента в средней школе». Качественное обучение химии в школе невозможно без широкого использования химического эксперимента. При подготовке химического эксперимента педагог должен учитывать:

- актуальность данного опыта для конкретного урока (соответствие познавательным целям урока);

- экологическую грамотность при постановке эксперимента (умение рационально использовать химические реактивы и безопасность эксперимента);

- прикладную направленность (изучение взаимосвязи химических знаний с жизнью человека, использование в качестве объектов изучения различные бытовые вещества – пищевые продукты, средства бытовой химии и т.д.);

- техническую простоту и наглядность выполняемого эксперимента;

- формируемые представления и понятия должны быть основаны на восприятиях, которые учащиеся получают непосредственно из наблюдений химических процессов. Очень важно, чтобы химический эксперимент сопровождался ярко выраженными признаками реакций, однако это эффективно только в сочетании с пояснениями преподавателя;

- фактор времени;

- воспроизводимость результатов эксперимента (отработка количеств реагирующих веществ и условий проведения опыта);

- возникновение и развитие познавательного интереса (особенно при проблемном обучении, когда создается проблемная ситуация с использованием химического эксперимента).

Хорошо подобранный эксперимент помогает понять закономерности химических процессов, прививает навыки наблюдения и постановки эксперимента. Стремясь разнообразить методы, используемые в своей деятельности, многие преподаватели вместо «живого» эксперимента используют видеозапись химических опытов по конкретным темам. Однако, это не может в полной мере заменить «живой» эксперимент, т.к. не реализуется стремление учащихся попробовать своими руками что-то сделать, пропадает интерес к предмету и демонстрируемый на экране фильм воспринимается многими школьниками в какой-то степени как развлечение и возможность отдохнуть на уроке. Применение видеозаписей, на наш взгляд, целесообразно только при отсутствии возможности проведения химического эксперимента на уроках (сложность эксперимента и отсутствие химических реагентов, что чаще всего характерно для уроков по органической химии) и при обобщении ранее изученного материала. Чтобы будущие учителя эффективно использовали химический эксперимент и не боялись его применять на уроках,

студенты должны овладеть методикой подбора и проведения эксперимента, грамотного сочетания его с теоретическим материалом.

При изучении дисциплины разработаны методические рекомендации по осуществлению эксперимента, позволяющего познакомить учащихся 8-9 классов с получением и свойствами водорода.

Для проведения предлагаемого эксперимента необходимо следующее оборудование: аппарат Киппа или прибор для получения газов (ППГ), стеклянный стакан высотой 10-12 см с диаметром 3-5 см, стеклянная газоотводная трубка (малого диаметра), прямой кусок стальной проволоки, конец которой обмотан ватой (шомпол), высокий устойчивый цилиндр, пробирка для пробы на чистоту водорода, газовая горелка (спиртовка или сухое горючее), спички.

Реактивы: гранулированный цинк, разбавленный раствор соляной кислоты (1:5), моющее средство «Капля» или др., этиловый спирт, вода.

Методика проведения эксперимента: аппарат Киппа подготовить для получения водорода и проверить выделяющийся водород на чистоту с помощью пробирки и горящей газовой горелки (горелку не тушить). Подготовить шомпол, обмакнув его в спирт и поставив в цилиндр. Моющее средство, разбавленное водой (1:1), налить в стакан на 1/3 высоты, с помощью газоотводной трубки, соединенной с аппаратом Киппа, пропускать водород через раствор моющего средства, создавая мыльные пузыри. Когда стакан наполнится мыльными пузырями, осторожно вынуть стеклянную трубку, прекратить доступ водорода и с помощью горящего шомпола поджечь верхний мыльный пузырь, водород сгорит. Видимый эффект проявляется в том, что водород сгорает без взрыва, так как в пузырях отсутствует кислород и не происходит образования гремучего газа. Мыльные пузыри верхнего слоя поджигают пузыри нижнего слоя, чем достигается зрелищность опыта. Мыльные пузыри можно пускать в воздух, создавая их большой размер при замене газоотводной трубки малого диаметра на алонж. Пузыри улетают вверх, демонстрируя легкость водорода. Их можно поджигать индивидуально с помощью шомпола, подтверждая горючесть газа. Эксперимент является зрелищным, доступен по реактивам, оборудованию и характеризуется большой информационной емкостью, это несомненно запомнится школьникам.

При отработке студентами цикла лабораторных работ по курсу «Методика организации химического эксперимента в средней школе» им предлагается выбрать и подготовить фрагмента урока, включающего эксперимент, и выступить перед группой, имитирующей класс, с демонстрацией самостоятельно разработанных опытов, с учетом их места и роли в конкретной теме урока.

**ОРГАНИЗАЦИЯ ПРЕДДИПЛОМНОЙ ПРАКТИКИ
СТУДЕНТОВ НАПРАВЛЕНИЯ ПОДГОТОВКИ 44.03.01
ПЕДАГОГИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ**

Крылатова Я.Г.

ФГБОУ ВО "Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского"
410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская 83.

E-mail: yana.krylatova@yandex.ru

В соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования по направлению подготовки 44.03.01 Педагогическое образование (уровень бакалавриата) одним из типов практики является производственная (преддипломная) практика.

Целями производственной практики (преддипломной практики) являются формирование профессиональных компетенций через применение полученных теоретических знаний, обеспечение непрерывности и последовательности овладения студентами профессиональной деятельностью, умения самостоятельно решать исследовательские задачи.

Преддипломная практика является завершающим этапом обучения и проходит в рассредоточено в 8 семестре на кафедрах и лабораториях Института химии. Общая трудоемкость практики составляет 216 часов (6 ЗЕТ).

При проведении практики используются ориентированные на профессионально-практическую подготовку образовательные технологии: диалоговые, информационные, технологии интерактивного обучения и профессиональной социализации.

Практика состоит из 3 этапов:

- подготовительный: включает общий инструктаж, инструктаж по технике безопасности, выбор студентом темы выпускной квалификационной работы (ВКР);

- основной: заключается в поиске и подборе литературы по теме ВКР (монографии, статьи в периодических изданиях, Интернет-ресурсах); с последующим всесторонним анализом собранной информации с целью обоснования актуальности темы ВКР, детализации задания, определения целей ВКР, задач и способов их достижения, а также ожидаемого результата ВКР; затем составление подробного плана эксперимента и календарного графика его выполнения, выполнение эксперимента (сбор фактических материалов для подготовки ВКР);

- заключительный: включает обработку и анализ полученной информации, подготовку отчета по практике, защиту отчета с последующим его широким обсуждением на кафедре с приглашёнными работодателями.

Формами текущего контроля являются: дневник практиканта, написание литературного обзора ВКР, справка об оригинальности текста литературного обзора ВКР, оценочная карта, защита отчета с презентацией.

Оценочная карта заполняется самим студентом перед началом прохождения практики и после ее завершения, в которой отражается собственная оценка уровня владения каждой компетенции в начале и конце практики.

Справка об оригинальности текста литературного обзора ВКР составляется студентами на основе результатов проверки на использование заимствований без ссылки на автора и (или) источник с помощью программы «Антиплагиат». В справке обязательно указывается степень оригинальности текста и источники заимствований с указанием доли каждого источника.

По завершении практики студенты готовят доклад с презентацией и письменный отчёт по итогам прохождения практики. В докладе должны быть отражены: полное наименование темы ВКР; краткое обоснование актуальности; объект, предмет, цели, задачи, гипотезу исследования; научную новизну, теоретическую и практическую значимость исследования; количество проведенных измерений и рассчитанных показателей, практическая реализация и апробация разработок; заключение о возможности реализации материалов исследования и их дальнейшее развитие.

Письменный отчет должен содержать анализ изученных практических материалов, наиболее значимые вопросы теоретического характера, которые разбирались в ходе прохождения практики; перечень вопросов, которые, по мнению практиканта, нуждаются в специальном исследовании и важны в практическом отношении (с конкретными предложениями по их решению).

Особо должны быть выделены материалы, которые могут быть использованы в дипломной работе. Такие материалы должны содержать точные сведения о том, от кого они исходят, наименование, дату, номер и другие данные, которые позволяли бы делать в дипломной работе грамотные ссылки на эти материалы. Контроль за прохождением практики может осуществляться в виде консультаций, дискуссий с научным руководителем, выступлений на конференциях.

МЕТОД ПРОЕКТОВ ПРИ ОБУЧЕНИИ ХИМИИ

Ли Е.П., Кожина Л.Ф., Косырева И.В.

ФГБОУ ВО "Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского"
410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская 83.
E-mail: kozhina.49@mail.ru, i_kosyreva@mail.ru

При обучении химии в школе большое внимание уделяется в настоящее время научно-проектной деятельности учащихся. Такой метод обучения является актуальным для студентов будущих учителей химии. Цель такого вида работы – развивать умения по применению полученных знаний и навыков различных разделов химии и других наук для решения определенных проблем и задач. Развитие научно-проектной деятельности способствует усилению мотивации обучения. Одним из этапов научно-практической деятельности обучающегося является поиск нужной информации - умение ориентироваться в большом объеме экспериментальных данных, источниками которых являются учебники, справочники, сайты Интернета, научно-популярные статьи и т.д. Умение осуществлять поиск и систематизацию источников информации, обрабатывать её является необходимым условием успеха будущего учителя. Этот вид работы реализуется при сопоставлении и интерпретации информации разных источников, составлении библиографии; формулировании своей точки зрения на основе полученной информации; преобразовании информации из одной формы представления в другие; сопоставлении рисунков, моделей, таблиц, графиков с содержанием текста; представлении содержания текста в виде схем, таблиц и рисунков.

Выполнение научно-исследовательских работ способствует не только увеличению и развитию практических навыков, но и прививает обучающимся самостоятельность, предвидение, прогнозирование в решении проблем. Для современного процесса обучения необходимы не только знания предмета, но и знания о том, где и как их применять. Именно проблемная ситуация создает естественную среду, максимально приближенную к реальной, в которой стимулируется практическая деятельность студента. При этом реализуется основное требование современного подхода к обучению – усиление самостоятельной работы обучающихся.

Чтобы деятельность обучающегося имела развивающую и обучающую направленность, необходимо прохождение основных этапов исследования, обеспечивающих формирование и развитие универсальных учебных умений с учетом реальных условий.

Обязательные этапы исследования (проекта):

- анализ ситуации
- выделение проблемы (выбор темы)
- формулирование цели
- планирование этапов работы
- реальное получение продукта
- самоконтроль, самооценка
- оформление результатов, выводы, представление работы с обязательной презентацией
- оценивание результатов работы по установленным критериям.

Каждый этап требует определенных умений. Выполняя последовательно указанные этапы, обучающийся приобретает и развивает умения мотивации, целеполагания, планирования, рефлексии; совершенствует информационные и коммуникативные способы деятельности, осваивает и применяет эти умения в реальных жизненных ситуациях. Обучающийся учится целенаправленно использовать на практике усвоенный комплекс предметных знаний и умений.

Будущие учителя химии испытывают большие затруднения с выбором тематики научного исследования, посильного для школьников.

Рассмотрим в качестве примера взаимодействие кислот со щелочью. Реакция нейтрализации кажется всем учащимся очень простой, и они не видят области ее практического применения. Однако процесс нейтрализации является основой определения кислотности в различных пищевых продуктах (молоко и продукты переработки молока, мука, хлеб и хлебобулочные изделия, соки и т.д.). Многие знают, что некоторые продукты имеют кислый вкус, что обусловлено наличием в них различных кислот, в том числе и органических.

Сущность метода титриметрического определения кислотности заключается в титровании аликвоты анализируемого раствора гидроксидом натрия всех кислотореагирующих веществ в присутствии индикатора фенолфталеина (или метилоранжа). Кислотность пищевых продуктов оценивают в градусах Тернера ($^{\circ}\text{T}$) – объем водного раствора гидроксида натрия (0,1 моль/л), необходимый для нейтрализации 100 г исследуемого продукта.

В ходе проведения исследования качества пищевых продуктов и установления факторов, влияющих на их кислотность, необходимо

соблюдать правила отбора и подготовки проб исследуемых продуктов для проведения анализа. Для этого необходимо использовать рекомендации, приведенные в нормативных документах: ГОСТ Р 54669-2011 Молоко и продукты переработки молока. Методы определения кислотности. ГОСТ 27493-87 Мука и отруби. Метод определения кислотности по болтушке. ГОСТ 5670-96 Хлебобулочные изделия. Методы определения кислотности.

Потребляемые продукты питания оказывают влияние на кислотно-щелочной баланс организма человека. Сбалансированная кислотно-основная среда обеспечивает нормальное протекание метаболических процессов в организме, помогая ему бороться с различными заболеваниями. Здоровье человека зависит от pH организма. Высокая кислотность разрушает важнейшие системы в организме и он становится беззащитен перед болезнями. Здоровый организм имеет запас щелочных веществ, которые он использует в случае необходимости. Каждому человеку интересны данные о состоянии его здоровья. С помощью универсальной индикаторной бумаги можно провести определение кислотности слюны (за 2 часа до потребления пищи) и оценить влияние умственной и физической нагрузки на величину pH.

Реакция нейтрализации используется при очистке сточных вод. Сточные воды могут быть кислотными или щелочными. А на одном предприятии, но в разных точках производства, они могут быть и кислотными и щелочными. Естественно при сбросе в открытый водоем необходима их предварительная нейтрализация, которая осуществляется путем взаимодействия между собой определенных объемов кислотного стока и сточной воды щелочного характера. Для этого необходимо проведение определения концентрации кислоты в пересчете на HCl или щелочи в пересчете на NaOH. Затем рассчитывают объем щелочного стока, необходимый для полной нейтрализации (pH = 7) заданного объема кислотного стока. Проводят процесс нейтрализации при сливании кислотного и щелочного стока. Определяют с помощью универсальной индикаторной бумаги pH полученного раствора. К полученному раствору добавляют индикатор и титруют стандартным раствором кислоты или щелочи в зависимости от реально полученного значения pH.

Предлагаемые проекты являются простыми в исполнении, не требуют сложного оборудования и значительных материальных затрат. С методикой проведения титриметрического анализа можно ознакомиться в любом пособии по аналитической химии.

ФОРМИРОВАНИЕ КЛЮЧЕВЫХ КОМПЕТЕНЦИЙ УЧАЩИХСЯ НА УРОКАХ ХИМИИ

Сафонова Е.М., Крылатова Я.Г.

ФГБОУ ВО "Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского"
410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская 83.

E-mail: yana.krylatova@yandex.ru

Стратегия модернизации образования в Российской Федерации предполагает ориентацию на становлении личностных характеристик выпускника («паспорт выпускника»). По словам Н.В. Мельниковой [1] «основным результатом деятельности образовательного учреждения должна стать не система знаний, умений и навыков сама по себе, а набор заявленных государством ключевых компетенций в интеллектуальной, общественно-политической, коммуникационной, информационной и прочих сферах». Залогом успешности социально-адаптированной личности является формирование ключевых компетенций, под которыми применительно к школьному образованию понимается готовность учащихся самостоятельно действовать в ситуации неопределенности при решении актуальных для них проблем.

Существуют различные подходы при выделении видов ключевых компетенций в образовании Г.К.Селевко, А.В.Хуторской, И.А.Зимняя [2-4]. Основные ключевые компетенции, определяемые всеми авторами, являются общекультурная, информационная, коммуникативная, предметная, познавательная, компетенция личностного самосовершенствования (саморазвития). При формировании данных компетенций наиболее целесообразно проведение уроков химии через организацию активной деятельности учащихся. Эффективность деятельности повышается с ростом интереса учеников, который можно вызвать через создание проблемных ситуаций.

Например, урок по теме «Мыла» в 10 классе целесообразно проводить в форме учебно-исследовательской работы, используя рабочие карты урока. На этапе актуализации знаний обучающихся с помощью «Мозгового штурма» определяются границы знания и незнания, каждый учащийся высказывает свои утверждения, отстаивает свою точку зрения. На этом этапе активно формируются информационная и коммуникативная компетенции. Начало этапа изучения новых знаний организуется с помощью приёма «Знаете ли Вы...?», на котором учащиеся при работе в группах по 5-6 человек с

информационными текстами отвечают на поставленные учителем вопросы, при дальнейшей работе с образцами мыла в заводских упаковках, они изучают его состав по вкладышу и определяют постоянный компонент.

<i>Опыт №2: Мылящие действия мыла в жесткой воде</i>	
<i>Цель:</i>	
<i>Реактивы:</i> мягкая вода, жесткая вода, раствор мыла «Хозяйственное», химические стаканы, стеклянные палочки.	
В двух заранее приготовленных стаканах с дистиллированной и жесткой водой (по 8-10 мл в каждом), добавим небольшое количество раствора мыла «Хозяйственное». Что наблюдаете? При помощи стеклянных палочек интенсивно перемешайте содержимое стаканов. Что наблюдаете? С чем это связано? Напишите уравнение химической реакции?	
<i>Вывод:</i>	

Перед проведением лабораторных экспериментов обязательно повторение техники безопасности и кратко требования к оформлению записей в рабочей карте урока. Выполняя исследовательскую работу учащиеся на практике выясняют различные свойства мыла, объясняют механизм моющего действия мыла. На этом этапе формируются коммуникативная, предметная, учебно-познавательная компетенции.

На этапе закрепления знаний целесообразно вернуться к утверждениям, данных учащимися в начале урока и определить, какие из них верны, а также дописать, что нового они узнали. На этапе рефлексии, выполняя тест (сегодня я узнал..., было интересно..., было трудно..., и т.д.) ученики анализируют свою деятельность и оценивают её результаты. При этом формируются коммуникативная, общекультурная компетенции.

Активность учащихся при проведении урока составляла 96-98% на протяжении всего урока форме учебно-исследовательской работы, что говорит об эффективности данной формы урока.

Литература

1. Мельникова, Н.В. Развитие нравственной сферы личности дошкольника / [электронный ресурс] URL: <https://famous-scientists.ru/list/2362> . Дата обращения: 24.05.2017.
2. Селевко, Г.К. Педагогические компетенции и компетентность / [электронный ресурс] URL: http://www.orenipk.ru/rmo_2007/RMO_ruk/7/Distant%20GGladichev/ped_komp_competenc.doc . Дата обращения: 24.05.2017.
3. Хуторской, А.В. Ключевые компетенции и образовательные стандарты / [электронный ресурс] URL: <http://eidos.ru/journal/2002/0423.htm> . Дата обращения 17.05.2017.
4. Зимняя, И.А. Ключевые компетенции – новая парадигма результата современного образования / [электронный ресурс] URL: <http://eidos.ru/journal/2006/0505.htm>. Дата обращения: 17. 05.2017.

ЭКОЛОГИЗАЦИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА

Тимралиева А.А., Бабаян В.Э., Кожина Л.Ф., Косырева И.В.

ФГБОУ ВО "Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского"
410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская 83.
E-mail: kozhina.49@mail.ru, i_kosyreva@mail.ru

В Институте химии осуществляется параллельное обучение студентов в рамках дополнительной квалификации «Эколог в сфере профессиональной деятельности». Группа обучающихся формируется из числа студентов второго курса, имеющих разный профиль обучения в соответствии с основными направлениями «Химия», «Техносферная безопасность», «Химическая технология».

На момент формирования группы, студенты характеризуются приблизительно равным уровнем знаний по основным дисциплинам: математике, химии, информатике, безопасности жизнедеятельности и т.д. За счёт практически одинаковой глубины ранее полученных студентами знаний, на начальном этапе обучения дополнительной квалификации упрощается процесс обучения студентов.

В любой группе студентов существует разделение на учащихся, которые азартно изучают преподаваемую им дисциплину, и тех, кто с большим трудом усваивает элементарные вопросы, отличается пассивностью и медлительностью в освоении материала. Для того чтобы избежать возникающего при этом чувства раздражения, как студентам, так и преподавателям необходимо помнить, что люди и всё окружающее нас не является совершенным, у любого человека существуют свои достоинства и недостатки. Каждый человек должен осознавать, что он, так же, как и другие люди, не может и не должен быть совершенством. Также стоит помнить, что любой человек – особенный, ему присуща строгая индивидуальность, поскольку значительное влияние на формирование личности оказывают генетические факторы (наследственность) и условия воспитания и формирования личности, такие как семья, школа и т.д.

Многим преподавателям знакомы случаи, когда учащиеся не могут воспроизвести и использовать информацию, полученную на предыдущем занятии. Знания не остаются надолго в памяти студентов. Большинство студентов забывают то, что изучили, после сдачи экзаменов, сводя к нулю работу преподавателя в течение семестра. Это

обусловлено тем, что основная часть студентов воспринимает знания механически и поверхностно, слабо осознает полученную информацию, а чаще всего ее просто заучивает при подготовке к экзамену, т. е. используют метод «зубрежки».

Современное обучение в ВУЗах в большей степени направлено не столько на процесс «воспроизведения», сколько на понимание изучаемого материала и создание соответствующих условий для данного процесса. Компетентностный подход в образовании требует перехода от преимущественно информативных форм (традиционные лекционные занятия) к активным формам обучения с включением методик постановки проблемных ситуаций, научного поиска, использования резервов самостоятельной работы студентов.

Процесс познания всегда сопровождается эмоциональными переживаниями студентов, что также является необходимым элементом освоения любых знаний. Очень часто обучающиеся не получают положительной оценки своей деятельности со стороны преподавателя и это является одной из причин увеличения нервозности, раздражительности или подавленности в поведении студента, что отражается на внутренней оценке результатов собственной деятельности. Испытав состояние «неуспеха», студенты замыкаются в себе и стараются уйти от общения, как с преподавателем, так и с одногруппниками. Во избежание подобного рода последствий необходимо создание на занятиях ситуаций «успеха», что стимулирует учебную и самостоятельную деятельность студентов.

В современном образовании широко применяется метод проблемного обучения. Данный метод основан на получении знаний посредством решения задач в проблемных ситуациях, которые должны быть максимально приближены к реальной жизни. Проблемная ситуация возникает, если у человека есть познавательная потребность и интеллектуальные возможности решать задачи при наличии затруднений, противоречий между старым и новым, известным и неизвестным, условиями и требованиями. Высшим уровнем проблемности является случай, когда обучающийся должен самостоятельно увидеть проблему и впоследствии решить ее. Роль преподавателя при этом заключается в организации и контроле деятельности студента.

Различают несколько уровней овладения знаниями: репродуктивный, эвристический, творческий, и каждый из них должен обязательно присутствовать при организации процесса обучения и освоения любой дисциплины. Все выше перечисленные уровни ценны

независимо друг от друга. Однако, процесс перехода к новому уровню основан на обязательном достижении целей предыдущего.

Решение экологических проблем в глобальном масштабе невозможно без изменения экологического сознания обучающихся. Для этого необходимы знания об окружающей среде, освоенные на личностном уровне. Изучение дисциплин дополнительного образования с учетом современных подходов к процессу обучения позволяет увеличить экологическую грамотность каждой личности. Самостоятельная работа студентов является основой как традиционного, так и интерактивного обучения.

Игровой формат занятия является достаточно эффективным для усвоения предлагаемых знаний, позволяя студентам не только принимать информацию, но обрабатывать и применять её посредством проявления своих собственных способностей и навыков.

Одним из примеров применения данного вида деятельности в учебном процессе может быть разделение группы студентов на три команды: две из них дискутируют между собой, контроль над полемикой ведут «эксперты». В ходе занятий команды поочередно рассуждают на предложенную тему, а группа экспертов отвечает за правильность ответа. При такой форме работы удовлетворяется потребность каждого студента высказать свое личное мнение и стремление к творческой деятельности. Также подобные формы обучения позволяют выделить основные моменты в потоке информации и закрепить их в сознании студентов.

Для решения затронутых выше проблем, описанный метод работы, необходимо применять комплексно, что позволяет развивать способность студентов использовать полученные знания и умения при освоении смежных областей науки. Экологические знания, полученные при изучении соответствующих дисциплин, необходимы студентам при профессиональной подготовке.

О МЕРОПРИЯТИЯХ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ НАПРАВЛЕННОСТИ ИНСТИТУТА ХИМИИ СГУ В 2016-2017 ГОДУ

Яшин Д.С., Косырева И.В., Кожина Л.Ф., Федотова О.В.

ФГБОУ ВО "Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского"

410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская 83.

E-mail: den.yashin20112011@yandex.ru

Согласно государственной программе «Охрана окружающей среды» на 2012 - 2020 годы необходимо создание эффективной системы государственного регулирования и управления в области охраны окружающей среды; обеспечение экологической безопасности; стимулирование предприятий, осуществляющих программы экологической модернизации производства и экологической реабилитации соответствующих территорий; создание условий для разработки и внедрения экологически эффективных инновационных технологий и т.д. 2017 год объявлен в РФ годом экологии.

В Институте химии в 2016-2017 учебном году проведены следующие мероприятия экологической направленности:

- проведены встречи с учениками и их родителями «Роснефтькласса» (базовый класс Саратовского нефтеперерабатывающего завода и Саратовского госуниверситета); встреча студентов и преподавателей Института химии с потенциальными работодателями ПАО «Саратовский НПЗ», Сызранского нефтеперерабатывающего завода, входящими в Нефтяную компанию «РОСНЕФТЬ».

- проведен анализ некоторых гидрохимических показателей экологического состояния рек советского района Саратовской области (26 проб воды) (совместно с преподавателями и студентами географического факультета СГУ)

- по итогам конкурса мини грантов в рамках Квеста «Разделяй с нами» Всероссийской программы Зеленые вузы России, одной из команд победителей стала команда СГУ Института Химии. Проведен фестиваль «Экодень. Поможем природе вместе»

- студенты Института химии приняли участие во Всероссийском квесте «Разделяй вместе с нами», который проходил в рамках проекта «Зеленые вузы России». Лидеры квеста определялись по лучшим, по мнению экспертной комиссии, примерам внедрения раздельного сбора

отходов, т.к. именно это являлось главной целью квеста. 20 команд-победителей вошли в Ассоциацию «Зеленых Вузов России», в том числе команда Института химии. Ассоциация «Зеленые вузы России» - это международная молодежная площадка для обмена опытом среди «зеленых» (экологически ориентированных) университетов - консолидация студенческих движений для развития экологического молодежного движения России, развитие экологической культуры в студенческой среде, развитие ключевых компетенций студентов, необходимых для построения «зеленой» экономики в России, что декларируется как одна из стратегических целей нашей страны. Официальный сайт квеста: <http://xn--blaajpalalajc5i.xn--plai/>

- подготовлена сборная команды студентов Института химии и географического факультета СГУ «Экологи СГУ» к участию с публикацией в Международной молодежной онлайн конференции «Образование в интересах устойчивого развития». Организаторы – «Зеленые ВУЗы России»

- организована экovyставка со студентами в рамках дисциплины «Экологическая культура» и «Социальная экология и экология человека» по экoпросвещению, по раздельному сбору мусора в России и проведена установка баков для сбора бумаги в корпусе

- принято участие с устными докладами в Международной научно-практической конференции «Качественное экологическое образование и инновационная деятельность – основа прогресса и устойчивого развития России»

- преподаватели Института химии являлись участниками IV Всероссийской научно-практической конференции «Техногенная и природная безопасность» ТПБ-2017

- преподаватели Института химии являлись участниками учебно-методического сбора заведующих кафедрами, профессорско-преподавательского состава, ведущими обучение по дисциплине «Безопасность жизнедеятельности» с руководителями (работниками) органов, специально уполномоченных на решение задач в области защиты населения и территорий от чрезвычайных ситуации и гражданской обороны высших учебных заведений Саратовской области

- студенты Института химии приняли участие в работе мероприятий Гринпис в г. Саратове в качестве волонтеров

- проведен экологический конкурс «Экология и мы», посвященный Дню Земли. Мероприятие прошло в формате телевизионной передачи «Своя игра».

Секция
ХИМИЧЕСКАЯ И ПРОМЫШЛЕННАЯ
БЕЗОПАСНОСТЬ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СТАТИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРИЧЕСТВА ПРИ ТРАНСПОРТИРОВКЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Бессонова В.С., Иванюков М.И.

ФГБОУ ВО "Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского"

410012, г. Саратов, ул. Астраханская 83.

E-mail: ivanykov.m@yandex.ru

Механизм образования статического электричества и его зарядов

При движении нефтепродуктов по технологическим трубопроводам происходит образование статического электричества за счет диффузии ионов к стенкам. При достижении ионами стенки трубы происходит их адсорбция, причем преимущественно одного знака – положительно или отрицательного.

Образование и накопление зарядов связано с движением жидкостей и контактом поверхностей, одна из которых должна быть из диэлектрического материала, в результате которого образуется двойной электрический слой (см.рис 1).

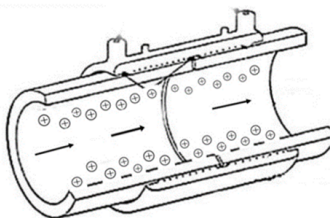


Рис. 1. Образование двойного электрического слоя.

Толщина двойного электрического слоя на границе раздела двух фаз соответствует диаметру иона (10^{-10} м). Присутствие в потоке нефтепродуктов воздуха или других нерастворимых газов, наличие небольшого количества воды, особенно в мелкодисперсном состоянии, а также твердых коллоидных частиц значительно увеличивает электризацию.

Энергию заряда диэлектрика можно определить из соотношения:

$$W = 0.5CU^2 = 0.5QC, \quad (1)$$

где W – энергия искры, Дж;

C – электрическая емкость, разряжаемая искрой, Ф;

U – разность потенциалов между электродами, В;

Q – величина разряда, вызвавшего искру, Кл.

Таким образом, нефтепродукт поступающий из насоса или фильтра в трубопровод, содержит начальный объемный заряд, который чаще всего представляет большую опасность, чем заряд, образующийся в трубопроводе. При оценке опасности статического электричества необходимо учитывать заряды, образующиеся в трубопроводах, насосах, фильтрах и др.

Установлено, что интенсивная электризация присуща углеводородным жидкостям, обладающим удельным электрическим сопротивлением в пределах от 10^8 до 10^{13} Ом·м. По величине удельных сопротивлений большинство нефтепродуктов находится в области наивысшей электризации.

Некоторые сорта нефти имеют высокие величины удельного сопротивления. Чтобы установить возможность электризации нефти конкретного месторождения, необходимо иметь данные по их удельному сопротивлению. В любых технологических процессах, сопровождающихся образованием электрических зарядов, всегда имеются зоны генерирования и рассеивания зарядов, связанных с движением жидкостей по трубопроводам. Электрический заряд, появившийся в нефтепродукте рассеивается. Ток утечки зависит от величины начального заряда, относительной диэлектрической постоянной и проводимости нефтепродукта. Выявление зон генерирования и рассеивания зарядов необходимо для принятия мер по защите оборудования от статического электричества.

Образование электрических зарядов при движении нефтепродуктов по трубопроводам

При нулевой электропроводности перекачиваемых жидкостей образующийся заряд не будет расти. Величина заряда будет постепенно приближаться к предельному заряду, при котором скорость образования уравновешивается скоростью утечки заряда в результате диффузии. Нарастание плотности заряда в нефтепродуктах происходит в технологических устройствах, где осуществляется их контакт с материалами, приводящим к их зарядке, и где увеличивается скорость их течения (см.рис 2). Снижение величины заряда наблюдается при движении нефтепродуктов по заземленным трубопроводам.

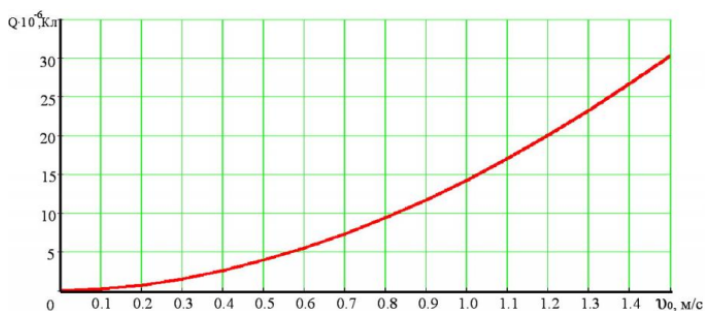


Рис.2. Зависимость образования заряда от скорости движения нефтепродуктов.

При движении нефтепродуктов по трубопроводу до приемного резервуара возникновение опасности накопления заряда статического электричества практически нет. Это связано с отсутствием воздушных промежутков в аппаратах и следовательно с возможностью возникновения электрического пробоя. Совершенно другая ситуация может возникнуть в приемном резервуаре, где имеется наличие газового пространства над поверхностью нефтепродукта. Скорость роста заряда падает, а суммарный объемный заряд, увеличивается и стремится к своему предельному значению (см.рис 3).

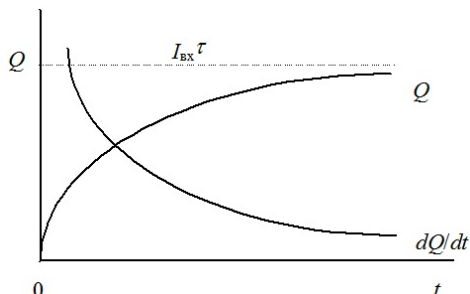


Рис.3. Зависимость суммарного объемного заряда нефти в приемном резервуаре от времени наполнения.

По мере накопления заряда растет напряженность электрического поля до значения разряда. Воспламенение нефтепродуктов может произойти при энергии равной минимальной энергии воспламенения (см.таблицу 1).

Наименование нефтепродуктов	Энергия воспламенения, мДж
Бензин	0.15
Керосин	0.48
Нефтяной газ	0.26
Бутан	0.26
Гексан	0.23
Изооктан	0.28

Скорость накопления зарядов

Скорость накопления зарядов статического электричества в неметаллических или с полимерным покрытием трубопроводах зависит от соотношения электропроводности материала трубопровода V_T и транспортируемой жидкости V , при этом, если $V_T < V$, то скорость накопления зарядов определяется только электропроводностью трубопровода, а объемная плотность заряда растет с уменьшением V_T и ϵ_T :

$$g = g_0 \exp[-v_T x]/(\epsilon_T \epsilon_0 V) \quad (2)$$

где g — объемная плотность заряда, Кл/м³;

v_T — электропроводность (трубопровода, жидкости), см;

ϵ_T — диэлектрическая проницаемость неметаллического трубопровода, Ф/м;

x — расстояние от начала трубопровода до точки, в которой определяется величина g , м;

V — скорость движения жидкости по трубопроводам, м/с;

g_0 — начальная объемная плотность заряда, Кл/м³;

ϵ_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Средства для устранения зарядов статического электричества

Первым способом защиты является заземление. При операциях с углеводородными жидкостями заземлению подлежат все емкости, трубопроводы, аппараты, включающие фильтры, резинотканевые рукава, наконечники и т.п.

Необходимо отметить, что заземление должно использоваться независимо от применения других средств защиты от разрядов статического электричества. В тоже время следует иметь в виду, что заземление только частично обеспечивает безопасность различных операций, связанных с возникновением зарядов статического электричества, которые, в основном, предотвращают наружные заряды. В практике же часто на поверхности и внутренних стенках металлических аппаратов резервуаров и трубопроводов образуются отложения из электропроводящих веществ (осадки, пленка, смола). В этом случае заземление становится неэффективным, а при его наличии создается ложное представление о надежности и безопасности, так как нарушается процесс накопления зарядов, «вытекающих» из объема жидкости на стенки оборудования, и полностью прекращается процесс рассеивания заряда в жидкости. Таким образом, заземление не устраняет появления зарядов статического электричества внутри резервуаров. Большинство взрывов происходит от разрядов внутри емкости при надежно заземленном оборудовании. В связи с этим надо считать, что заземление только частично обеспечивает безопасность

операций с диэлектриками. Так, при заполнении резервуара нефтепродуктами рекомендуется ограничивать скорость потока не выше 7 м/с. В целях еще большей безопасности используются такие способы налива, при которых исключается разбрызгивание нефтепродуктов (см. рис 4).

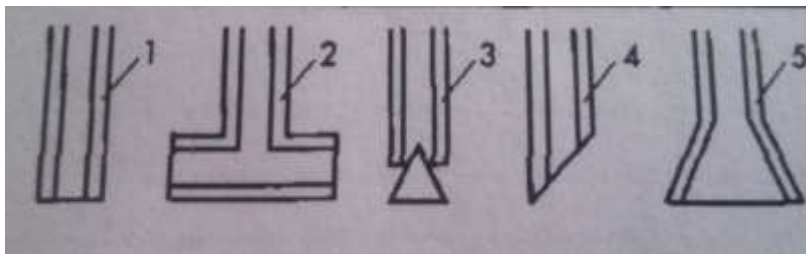


Рис.4 Формы нисходящих трубопроводов.
1 - прямая; 2 - Т-образная; 3 - конус; 4 - срез; 5 - раструб.

Помимо заземления в качестве защиты от статического электричества оборудования используются нейтрализаторы (индукционные, радиоизотопные, радиоизотопно-индукционные и высоковольтные), выбираемые исходя из уровня напряженности электростатического поля, скорости перекачки нефтепродуктов, экономических возможностей и целесообразности установки на оборудовании.

Кроме того, на предприятиях используют увлажняющие устройства, так как при относительной влажности воздуха 65-70% происходит электризация гидрофильных и обработанных антистатиками материалов. Дополнительным способом защиты могут применяться антистатические вещества и материалы в виде добавок.

Литература

- 1) Ромепко В.С., Отставнов А.А., Устюгов В. и др. Справочные материалы. Пластмассовые трубы в строительстве. Часть 1. Трубы и детали трубопроводов. Проектирование трубопроводов. - М.:ВАЛАНГ, 1997
- 2) ГОСТ 12.1.018-93. ССБТ. Пожарная безопасность. Электростатическая искробезопасность. Общие требования.
- 3) РТМ 6-28-007. Допустимые скорости движения жидкостей по трубопроводам и истечения в емкости (аппараты, резервуары).
- 4) ПБ-03-108-96. Правила устройства и безопасной эксплуатации технологических трубопроводов.
- 5) Захарченко В.В Статическая электризация жидкостей в трубопроводах и резервуарах // Промышленная энергетика. - 1975. - №5
- 6) Овчаренко А.Г., Раско С.Л. Электростатическая безопасность пожаро- и взрывоопасных производств.- Бийскб Изд-во Алт. Гос.тех.ун-та, 2006.
- 7) РД 39-22-11-78. Временные правила защиты проявления статического электричества на производственных установках в сооружениях нефтяной и газовой промышленности.

РАЗРАБОТКА ОРГАНИЗАЦИОННО-ТЕХНИЧЕСКИХ МЕРОПРИЯТИЙ ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ ЗАЩИТЫ ПЕРСОНАЛА ОБЪЕКТА ОТ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭМИ

Борзов В.И., Самедова А.Р., Чукова С.А., Угланова В.З.

ФГБОУ ВО "Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского"

410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская 83.

E-mail: vlad.borzov@mail.ru, uglanovavz@mail.ru

Известно, что электромагнитная обстановка на территории РФ в целом определяется следующими источниками излучений: электротранспорт (трамваи, троллейбусы, поезда), линии электропередач (городского освещения, высоковольтные), электропроводка (внутри зданий, телекоммуникации), бытовые электроприборы, теле- и радиостанции (транслирующие антенны), спутниковая и сотовая связь (транслирующие антенны), радары, персональные компьютеры и т.д.

Исследования показали, что большую часть времени активной жизнедеятельности человека занимает профессиональная деятельность, осуществляемая в условиях конкретной производственной среды. При этом служащие, рабочие, исследователи и т.д. подвергаются воздействию вредных факторов: шум, пыль, вибрация, ионизирующие излучения, микроклимат и др. Одним из наиболее вредных и трудноустраняемых факторов производственной среды является электромагнитное излучение неионизирующей природы (ЭМИ). Воздействие ЭМИ вызывает отрицательные обратимые и (или) необратимые объективные и субъективные изменения в организме: торможение рефлексов; понижение кровяного давления (гипотония); замедление сокращений сердца (брадикардия); изменение состава крови в сторону увеличения числа лейкоцитов и уменьшения эритроцитов; помутнение хрусталика глаза (катаракта) и т.д., приводящие к снижению работоспособности и (или) профессиональным заболеваниям. Поэтому, изучение природы ЭМИ, его уровня и, как следствие, необходимость разработки мероприятий по минимизации его негативного воздействия на человека, являются *актуальными*.

Целью исследования явились разработка и предложение организационно-технических мероприятий по повышению безопасности персонала при воздействии электромагнитных излучений промышленного объекта по варению и разливу стеклосодержащей

массы. В качестве объекта исследования рассмотрено производство листового стекла (г. Саратов). Непосредственные исследования проводили в цехе по варению и разливу стеклосодержащей массы, где источниками ЭМИ являлись: операторская стеклоара, шкафы управления стекловарной печью, ПУ-230. Измерения проводили прибором ВЕ-50, позволяющим оценить уровень ЭМИ (измерение напряженности E и магнитной индукции B) в промышленных частотах, использование которого рекомендовано нормативными документами при проведении аттестации рабочих мест.

Анализ полученных данных показал, что значения B для всех исследуемых объектов значительно меньше, установленных нормативно-правовым документом. Однако, значения E , для операторской и пульта управления, значительно превышают установленные нормы в 4,4 и 1,8 раз соответственно.

Для того, чтобы сравнить полученные результаты с установленными в нормативных документах и обосновать предлагаемые организационно-технические мероприятия, рассчитано допустимое время пребывания в ЭМП представленное в таблице. Установлено, что реальное время пребывания рабочих на площадке превышает допустимое время на всех трех высотах (0,5 м; 1 м; 1,7 м) в операторской в 2,5; 17; 2,1 раз и на одной (0,5 м) у пульта управления в 3,0 раза. Параметры, полученные у шкафов управления печью, не выходят за рамки предельного значения.

На основании полученных данных, а также с учетом территориальных особенностей площадки и уже реализующихся мероприятий по снижению опасности предложены организационно-технические мероприятия по повышению безопасности персонала (таблица 1). Дана экономическая оценка предложенным мероприятиям.

Таблица 1. Комплекс организационно-технических мероприятий

Меры защиты	Коллективная защита	Индивидуальная защита
Контроль и надзор за соблюдением выполнения требований безопасности;		
Организационные	защита расстоянием и временем; обозначение и ограждение зон с повышенным уровнем ЭМИ; инструктаж, лекции;	защита расстоянием и временем (дополнительные перерывы 4 по 15 мин.); инструктаж;
Технические средства защиты	замена, модернизация оборудования; экраны на мониторы; экранирование стен и потолка помещения;	СИЗ: комбинезоны, халаты, фартуки, бахилы, рукавицы, шлемы, маски из ткани х/б с микропроводом и т.д.;
Лечебно-профилактические	предупреждения, ранней диагностики и лечения нарушений в состоянии здоровья работника; периодические медицинские осмотры персонала.	

ОБЕСПЕЧЕНИЕ БЕЗОПАСНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ УСТАНОВКИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПЕНТАН – ГЕКСАНОВОЙ ФРАКЦИИ

Ерошкина Ю.А., Иванюков М.И.

ФГБОУ ВО "Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского"

410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская 83.

E-mail: ivanykov.m@yandex.ru

Промышленная безопасность опасного производственного объекта – является важнейшей задачей руководства предприятия. Установка изомеризации входит в состав технологического процесса нефтеперерабатывающего завода и предназначена для переработки пентан-гексановой фракции в высокооктановый компонент товарного бензина по технологии низкотемпературной изомеризации.

Процесс предусматривает низкотемпературную каталитическую изомеризацию пентанов, гексанов и их смесей. Реакции протекают в среде водорода в слое неподвижного катализатора, с циркуляцией водорода. Технологией предусмотрено извлечение из сырья изомеризации изопентана, рециклов n-пентана и гексанов.

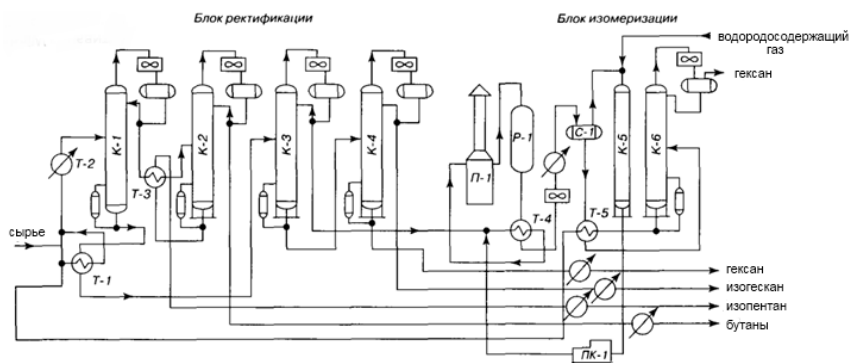


Рис. 1. Технологическая схема установки изомеризации.

Установка имеет два блока – ректификации и изомеризации. Блок ректификации состоит из четырех колонн:

в изопентановой колонне К-1 смесь свежего сырья и стабильного изомеризата разделяется на смесь бутана с изопентаном и смесь н-пентана с гексанами;

в бутановой колонне К-2 ректификат колонны К-1 делится на бутаны и изопентан;

в пентановой колонне К-3 из остатка колонны К-1 выделяют н-пентановую фракцию, направляемую в блок изомеризации, и смесь гексанов, которая поступает в изогексановую колонну К-4;

в колонне – 4 происходит разделение смеси гексанов на изогексан и н-гексан.

Пентановая фракция, поступив на блок изомеризации, смешивается с водородсодержащим газом, нагревается в теплообменнике Т-4 и печи П-1, а затем подается в реактор Р-1. Газопродуктовая смесь, вышедшая из реактора, охлаждается в теплообменниках и холодильниках, после чего направляется в сепаратор С-1. Из С-1 выходит циркулирующий ВСГ, который смешивается со свежим газом, подвергается осушке цеолитами в адсорбере К-5, а затем возвращается во всасывающую линию компрессора ПК-1. Сжатый водосодержащий газ смешивается с сырьем. Нестабильный изомеризат из С-1 поступает через теплообменники в стабилизационную колонну К-6, с верха которой уходят углеводороды $C_1 - C_4$, а с низа – стабильный изомеризат, который направляется на блок ректификации. Периодически, 1 раз в 5-6 месяцев, катализатор подвергается окислительной регенерации.

Технологический режим установки:

Температура, °С:

реакции в начале цикла – 380;

в конце цикла – 450;

верха колонны К-6 – 82;

низа колонны К-6 – 112;

Давление, кгс/см²:

в реакторе Р-1 – 35;

в колонне К-6 – 8,5;

в нагревательной линии компрессора ПК-1 – 50;

Объемная скорость подачи сырья, ч⁻¹ – 1,5;

Степень превращения пентана за проход, % мас. – 50.

Основными опасностями производства являются:

высокая огнеопасность продуктов переработки;

образование взрывоопасных смесей, токсичных газов и паров;

наличие высокого напряжения, давления и температуры в аппаратах.

Наиболее опасными местами установки изомеризации являются:

- блок реактора гидроочистки;
- блок реакторов изомеризации;
- блок колонн К-1, К-2, К-3;
- блок отпарной колонны;
- компрессорная;
- блок осушителей водородсодержащего газа;
- блок сырьевых теплообменников;
- печь П-1;
- места отбора проб для лабораторных анализов.

Наиболее вероятными событиями, развитие которых может привести к авариям на установке, являются:

- прекращение подачи сырья в блоки гидроочистки и изомеризации;
- аварийный подъем температуры в реакторах изомеризации при работающем циркуляционном компрессоре;
- прекращение подачи электроэнергии и водяного пара;
- разрыв (прогар) труб в печи;
- ограничение или прекращение приема продуктов с установки.

Исходя из наиболее вероятных аварийных ситуаций на установке изомеризации пентан – гексановой фракции, определены основные меры безопасности при эксплуатации производственного объекта, которые включают:

- строгое ведение технологического режима с соблюдением всех операций, их очередности, плавного и равномерного прогрева аппаратов, трубопроводов при выходе на рабочий режим;
- качественная и бесперебойная работа систем контроля автоматики, схем предупредительной, аварийной сигнализации и блокировочной защиты;
- бесперебойное снабжение установки качественным сырьём, электроэнергией напряжением 380 В и 6000 В, паром, водой, воздухом для приборов КИП и А;
- постоянный контроль за качеством сырья и получаемых продуктов;
- строгое выполнение инструкций и правил по эксплуатации сосудов, работающих под давлением;
- контроль работы, строгое выполнение инструкций по пуску, эксплуатации насосов, воздушных холодильников и электроприводов к ним;

своевременная подготовка к ремонту оборудования, вышедшего из строя и быстрый и качественный ее ремонт;

систематический контроль за герметичностью аппаратов, трубопроводов, запорной арматуры, фланцевых соединений, своевременное устранение выявленных дефектов;

систематический контроль состояния труб змеевиков печи правильная шуровка этих печей (не допускать зализывание труб змеевиков печи пламенем форсунок, не допускать попадания газового конденсата в камеры сгорания);

систематический контроль качества воздушной среды в производственных помещениях;

непрерывная работа вентиляционных систем, немедленное устранение дефектов в их работе;

контроль состояния схем защитного заземления трубопроводов, корпусов электродвигателей и пусковых устройств, аппаратов;

систематическая проверка систем пожаротушения;

исправность и бесперебойная работа канализационных систем;

установка постоянных заглушек, дроссельных шайб, пломбирование арматуры в открытом положении согласно технологической схеме.

Выполнение вышеперечисленных требований является залогом безопасной эксплуатации установки изомеризации пентан – гексановой фракции, которая зависит от надежности технологического оборудования, своевременного проведения диагностики, технического обслуживания, плановых ремонтных работ и квалификации обслуживающего персонала.

Список используемой литературы

1. Федеральный закон «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» от 21.07.1997 №116-ФЗ, с изменениями на 09.05.2005.
2. ГОСТ-12.1.0044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов.
3. Методические указания по проведению анализа риска опасных производственных объектов (РД 03-418-01), утвержденные Постановлением Госгортехнадзора России от 10.07.2001 № 30.
4. ГОСТ 12.1.007- 76. Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
5. Справочник нефтепереработчика. Л., «Химия»,1986 г.

ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ИОДА И НЕКОТОРЫХ ИОДОСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ

Кирпичева В.В., Варламова Т.М.

ФГБОУ ВО "Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского"

410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская 83.

E-mail: VarlamovaTM@info.sgu.ru

Иод и его соединения играют исключительно важную роль в жизнедеятельности человека и широко используются в медицине, химической, фармацевтической промышленности. Технические сферы применения соединений иода – это получение ряда высокочистых металлов, химикатов, катализаторов (производство нейлона, синтетического каучука), жидкокристаллических дисплеев, поляроидных стекол. По прогнозам экспертов, в предстоящие десятилетия спрос на иод и иодосодержащие вещества будет постоянно расти.

В настоящее время отечественное производство иода составляет 360-450 т/год, а уровень годового потребления иода в России превышает 2600 т/год. Поэтому в условиях массового иододефицита в нашей стране и растущего мирового спроса на иод проблема добычи и разработки современных экономических способов производства иода является актуальной. Учитывая вышеизложенное, целью работы явилось изучение особенностей экологической безопасности производства иода и иодосодержащих веществ в России.

Основным сырьем промышленной добычи иода являются пластовые воды, добываемые попутно с нефтью и газом. Вторым по оцененным запасам и объемам мировых источников иода служат попутные геотермальные воды, а также подземные рассолы, содержащие более 10-18 мг/дм³ иода. Среди существующих способов извлечения иода широко применяется воздушно-десорбционный, который основан на достаточно высокой упругости паров иода над промышленной водой, содержащей элементарный иод, что позволяет осуществить процесс десорбции иода из воды потоком воздуха. Технологическая схема производства включает следующие стадии:

1. Подкисление промышленной воды минеральной кислотой (соляной, серной) для подавления гидролиза.

2. Окисление иодида до элементарного иода хлором, гипохлоритом, нитритом.

3. Десорбция иода из воды воздухом.

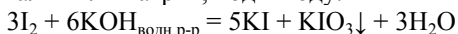
4. Абсорбция иода из воздуха абсорбентами (веществами, содержащими химически активные компоненты: оксид серы (IV), сульфит натрия или щелочь).

5. Кристаллизация иода из абсорбента осуществляется различными окислителями: хлором, бихроматом, бертолетовой солью, кислотой, пероксидом водорода.

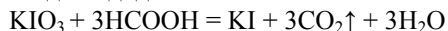
6. Обезвоживание и очистка иода.

Воздушно-десорбционный способ, по сравнению с другими, наиболее прост и менее трудоемок, позволяет легко автоматизировать технологический процесс, обеспечивает самое высокое качество продукции. Выход конечного продукта составляет 90-92%.

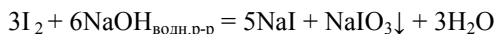
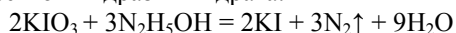
Иодосодержащие вещества, наряду с иодом, находят широкое применение в фармацевтической промышленности в качестве компонентов лекарственных препаратов: спиртовой раствор иода, неорганические иодиды, регулирующие выработку гормонов щитовидной железы, органические иодосодержащие вещества (рентгеноконтрастные), использующиеся при лучевых методах исследования и т.д. Для получения неорганических иодидов в реактор вводят гидроксид калия или натрия, иод и воду:



Далее основную часть примеси иодата калия восстанавливают муравьиной кислотой до иодида калия:



Остаточные количества иодата калия и иода довосстанавливают расчетным количеством гидразин-гидрата:



Природным ресурсом для Троицкого иодного завода (г. Крымск, Краснодарского края, Россия) являются иодобромные рассолы. Последние обладают радиацией, которая обусловлена наличием в них Радия 226 и 228 и в меньшей степени Тория 228 и Калия 40. Будучи извлечёнными на поверхность, рассолы становятся источниками радиоактивного и химического (I класс медицинской опасности) загрязнения окружающей среды. Последнее обусловлено миграцией

рассолов и технологическими сбросами вредных веществ. В связи с этим Троицким иодным заводом выполнены выданные контролирующими и надзорными органами предписания по нормализации радиационной обстановки, исходя из норм Федерального закона от 9.01.1996 №3-ФЗ (ред. от 23.08.2008). В частности, сооружено временное бетонное хранилище слаборадиоактивных отходов, в котором складировано около 100 т радиобарита $Ba(Ra)SO_4$ и загрязненного технологического оборудования. Кроме того, особое внимание было уделено мероприятиям [1,2], направленным на решение проблем экологической безопасности технологии иодного производства, что приведёт к снижению негативного воздействия на окружающую среду.

- Новая технология получения иода – замена угольно-адсорбционного способа на воздушно-десорбционный, который экономически оправдан тем, что позволил улучшить качество технического иода при одновременном снижении его потерь. Считается, что данная технология высокоэффективна и, что особенно важно, безотходна.

- В технологическом процессе производства иода на стадии подкисления рассола для подавления гидролиза иода проведена замена серной кислоты на соляную. Последняя практически исключает образование твёрдых радиоактивных отходов в виде сульфатов ($Ba(Ra)SO_4$ - радиобаритов), опасных для жизнедеятельности персонала и негативного воздействия на технологическое оборудование.

- Оперативный непрерывный контроль за выбросами инертных радиоактивных газов, радиоактивных аэрозолей и иода посредством гамма-спектрометрических измерений.

- Очистка выбросов осуществляется с применением различных фильтров. Для иода в аэрозольной форме – аэрозольные фильтры, для молекулярного иода и органических соединения иода – угольные фильтры.

- Для нейтрализации сбросной воды в настоящее время вместо кальцинированной соды (Na_2CO_3) используют аммиак.

В заключение следует отметить, что рассмотренные в работе меры экологической безопасности представляют собой лишь отдельные технологические решения, поскольку производство иода в настоящее время не претерпевает принципиальных изменений. Выход из сложившейся ситуации, по данным литературы, может быть достигнут:

- Путем разработки безреагентного способа извлечения и безопасной утилизации иода под действием постоянного электрического тока [3].

- Созданием мобильных передвижных комплексов по получению концентратов иода на местах добычи нефти и газа [4].

Список литературы

1. Янин Е. П. Оценка состояния окружающей среды в районе Троицкого иодного завода // Экологическая экспертиза. 2007. № 5. С. 8-32.
2. Кузнецова П. И., Гращенко С.М. и др. Анализ возможности образования твёрдых радиоактивных отходов на Троицком иодном заводе в процессе производства иода при замене серной кислоты на соляную на стадии подкисления иод-бромной воды // АНРИ, 2002. № 1. С. 23-26.
3. Шаповалова Е. А. Безреагентное окисление иодидов в геотермальных водах с последующей сорбцией в магнитном поле / Е. А. Шаповалова, В. П. Ганяев, Л. И. Андрианова // Материалы международн. науч.- технич. конф. «Нефть и газ Западной Сибири» - Тюмень: ТюмГНГУ, 2011. С. 229-231.
4. Демахин А. Г., Акчурин С. В., Муштакова С. П. Получение концентратов иода и брома из природных минеральных источников // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2013. Т. 13, вып. 2. С. 9-11.

ПРИМЕНЕНИЕ РАСЧЕТНЫХ МЕТОДИК ДЛЯ ОЦЕНКИ УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОЗДУХА ВЫБРОСАМИ АВТОМОБИЛЬНОГО ТРАНСПОРТА

Кузнецова Я.А., Хмелева А.Р., Гребенюк Л.В.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

E-mail: Grebenuk2@yandex.ru

Оценка уровня загрязнения приземного слоя атмосферы выбросами автотранспортных средств по концентрации окиси углерода обычно производится по известным методикам [1-4]. При расчетах выбросов необходимы сведения об общем количестве автомобилей, зафиксированных в точке наблюдения в течение 1 часа; количество легковых автомашин, грузовых автомобилей разного типа и автобусов; средняя скорость движения автомобилей; сведения о ширине проезжей части и линии застройки; продольный уклон дорожного полотна; этажность зданий; данные о регулировании дорожного движения (светофорное, нерегулируемое, кольцевое движение, движение с обязательной остановкой и т.д.); метеорологические условия (скорость ветра, относительная влажность воздуха); наличие зеленых насаждений вдоль трасс и т.д. Единый параметр для всех методик – общее количество автомобилей, проезжающих через точку наблюдения за 1 час.

Авторами произведен сравнительный анализ результатов расчетов концентрации окиси углерода в выхлопных газах автомобилей, полученных по разным методикам.

Для расчетов по формуле Бегма-Шаповалова [1, 2], применяемой для оценки концентрации окиси углерода (K_{CO}):

$$K_{CO} = (0,5 + 0,01N \cdot K_T) \cdot K_A \cdot K_Y \cdot K_C \cdot K_B \cdot K_{II},$$

где: 0,5 – фоновое загрязнение атмосферного воздуха нетранспортного происхождения, мг/м³,

N – суммарная интенсивность движения автомобилей на городской дороге, авт./час,

вносятся поправки (K), значения которых варьируют в зависимости от метеорологических условий, процентного соотношения автомобилей разного типа, уклона местности, характера застройки вдоль автотрассы и т.д.

В методике, предложенной В.Ф. Сидоренко и Ю.Г. Фельдманом [3], для расчетов применяется формула:

$$C_p = K_1 K_2 K_3 (C_0 / vH / 30)^{1/3}$$

где C_p - расчетная концентрация окиси углерода ($\text{мг}/\text{м}^3$) на краю проезжей части; v - скорость ветра на улице в пределах 1-10 м/сек.; H - ширина улицы в линиях застройки; C_0 - стандартная концентрация окиси углерода, получаемая как

$$C_0 = 7,38 + 0,026N + \sum A/N, \text{ где}$$

N - интенсивность движение автотранспорта в авт./час в двух направлениях;

$\sum A = A_1 + A_2 + A_3$ - сумма поправок, учитывающих долю грузовых автомобилей и автобусов в общем количестве транспорта; изменение средней скорости движения автомобилей, изменение продольного уклона дороги от нулевого.

Коэффициенты K_1 , K_2 , K_3 учитывают степень снижения токсичности выбросов и количество выбросов за счет усовершенствования автомобильных двигателей и использования лучшего топлива. На практике такие данные получить невозможно, поэтому в расчетах коэффициенты K_1 , K_2 , K_3 не учитывались.

В расчетной методике С.В.Алексеева с соавторами [4] учитывается расход топлива в зависимости от вида транспорта, тип топлива (бензин, дизельное). Данная методика позволяет рассчитать не только выбросы окиси углерода, но и оценить степень загрязнения воздуха диоксидом азота и углеводородом.

С помощью программы Microsoft Office Excel были произведены расчеты и построены графики зависимости концентрации окиси углерода от интенсивности движения автомобилей (от 0 до 5500 автомобилей в час через точку наблюдения). Такая интенсивность движения транспорта в настоящее время характерна для г. Саратова [5]. Также проведен сравнительный анализ результатов расчетов при вариации таких значений как скорость ветра, влажность воздуха, ширина дороги, уклон местности, характер застройки и др.

Как показали расчеты, при интенсивности движения свыше 800 авт./час концентрации окиси углерода в воздухе превышают предельно допустимые значения ($\text{ПДК}_{\text{мр}} \text{CO} = 5 \text{ мг}/\text{м}^3$). Не всегда устанавливается прямая корреляция между количеством автомобилей и уровнем загрязнения атмосферы. При широкой проезжей части дороги, малоэтажной застройке, регулируемом светофором участке дороги уровень загрязнения гораздо меньше, чем на улице-«ущелье», при одинаковой интенсивности движения.

В целом полученные концентрации выбросов, рассчитанные по разным методикам, сопоставимы между собой. Наибольшее совпадение результатов расчетов по разным методикам документируется для точек наблюдения с интенсивностью движения транспорта до 1200-1500 авт./час (рис. 1).

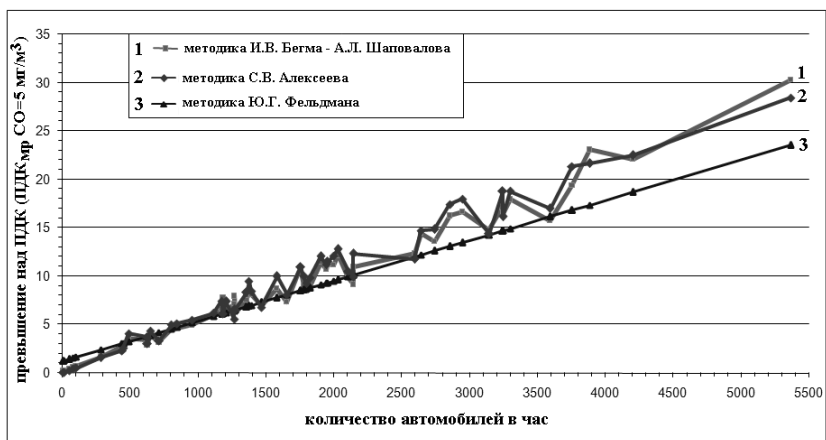


Рис.1. Сопоставление результатов расчетов выбросов окиси углерода, содержащегося в выхлопных газах автотранспорта, полученных по разным методикам.

При увеличении интенсивности движения фиксируются расхождения в расчетах до 5 ПДК. При сравнении графиков, отмечается хорошая корреляция результатов расчетов, полученных по методикам И.В.Бегма – А.Л. Шаповалова и С.В.Алексеева. Результаты, полученные по методике Ю.Г.Фельдмана, показывают заниженные значения выбросов загрязняющих веществ, по сравнению со значениями, рассчитанными по другим методикам.

Необходимо отметить, что применение расчетных методик для определения уровня загрязнения атмосферного воздуха от выбросов автомобильного транспорта дает возможность лишь приблизительно оценить степень загрязнения. Для получения более точной картины необходимо проведение лабораторных исследований.

Литература

1. Бегма И.В., Кисляков В.М. и др. Курсовое проектирование и практические занятия по проектированию автомобильных дорог. Учебное пособие. К.: КАДИ. 1984. 88 с.
2. Шаповалов А.Л. Оценка уровня загрязнения атмосферного воздуха отработавшими газами автомобилей. М.: Транспорт. 1990. 160 с.
3. Алексеев С.В., Груздева Н.В., Гушина Э.В. Экологический практикум школьника. Учебное пособие для учащихся. Самара: Корпорация «Федоров», изд-во «Учебная литература. 2005. 304 с.
4. Фельдман Ю.Г. Гигиеническая оценка автотранспорта как источника загрязнения атмосферного воздуха. М.: Медицина. 1975. 160 с.
5. Гребенюк Л.В. Влияние выбросов автотранспорта на состояние окружающей среды крупных городов (на примере г. Саратова) / Материалы II научного конгресса «Глобалистика – 2011: пути к стратегической стабильности и проблема глобального управления» / под общ. ред. И.И. Абылгазиева, И.В. Ильина. В 2-х томах. Т.1. М.: МАКС-Пресс, 2011. С.235.

БИОДЕСТРУКЦИЯ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА И L-АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ОБРАЗЦАХ ПОЧВЫ С ПОЛИГОНОВ ЗАХОРОНЕНИЯ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ Г. САРАТОВА

Папкина В.Ю., Гребенюк Л.В.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: Papkina.Vika@yandex.ru

Огромное количество полимерных материалов и изделий, применяемое в настоящее время для различных целей, приводит к необходимости их утилизации по окончании срока эксплуатации. Многие полимеры в окружающей среде разлагаются в течение достаточно длительного времени, поэтому актуальным является создание биоутилизируемых полимерных материалов.

Ранее в работах [1, 2] был описан способ получения композитных пленок на основе крахмала, поливинилового спирта и L-аспарагиновой кислоты, выступающей в качестве пластификатора. Установлено, что полученные материалы способны к биодegradации в модельной почвенной среде (почвогрунт «Селигер-Агро») во влажных условиях при $20\pm 2^\circ\text{C}$, естественном освещении и аэрации, атмосферном давлении [2, 3]. Процесс биодegradации оценивали по потере массы исследуемых образцов и по визуальным наблюдениям.

В настоящей работе изучен процесс биодеструкции *in vitro* данных композитных пленок в образцах почвы с Александровского и Гусельского полигонов захоронения твердых бытовых отходов (ТБО) г. Саратова. Александровский полигон расположен в южной части города и представляет собой территорию бывшего карьера по добыче кварцевого песка сеноманского возраста для производства силикатного кирпича. На Гусельском полигоне (Волжский район г. Саратова) отходы складировались в отработанной части карьера по добыче глины нижнемелового возраста. Почвенный покров территории, прилегающей к полигонам ТБО, представлен южными черноземами.

Для проведения исследований были отобраны четыре образца почвы: два образца в непосредственной близости от полигонов захоронения ТБО (горизонт А) и два образца подстилающих горных пород со дна карьеров (горизонт С). Образцы почвы охарактеризованы

по гранулометрическому составу, содержанию гумуса и кислотно-щелочному показателю (табл.).

Таблица

Характеристика проб почвы с полигонов захоронения ТБО г. Саратова и скорость биодеструкции экспонированных в них композитных пленок на основе крахмала, поливинилового спирта и *L*-аспарагиновой кислоты

Наименование полигона	Почвенный горизонт	рН водной вытяжки	Содержание гумуса, %	Скорость биодеструкции V , %/сут	
				V_n	V_k
Гусельский	А	6.86	8.7	4.0	~0.13
Александровский		7.43	6.7	4.2	
Гусельский	С	7.78	0–0.45	4.4	
Александровский		7.76		4.4	

Гранулометрический анализ выполнен по классификации Н.А. Качинского. На основании полученных данных сделан вывод о том, что на территории Гусельского полигона почвы представляют собой средний суглинок крупнопылеватый и содержат большое количество глинистых частиц. Последнее может способствовать потенциальному накоплению в почвах загрязняющих веществ из-за повышенной сорбционной способности. Образцы с Александровского полигона представляют собой супесь (горизонт А) и рыхлый среднезернистый песок (горизонт С). Относительно небольшое содержание глины в этих пробах свидетельствует о невысокой сорбционной способности почв.

Установлено, что рН водных вытяжек из отобранных образцов почвы изменяется в небольшом интервале. Реакция среды вытяжки из верхней части гумусового горизонта близка к нейтральной (рН 6.86–7.43), из нижней – подщелачивается (рН 7.76–7.78).

Определение содержания гумуса в пробах проводилось согласно [4]. Содержание органического вещества в почвах горизонта А составляет 6.7–8.7% при значениях, характерных для южных черноземов восточной части Европы 4–7%. Это позволяет отнести данные образцы почв к среднегумусным. Наилучшей плодородностью обладает почва рядом с Гусельским полигоном (образец почвы отобран на сельскохозяйственном поле). В образцах, отобранных со дна карьеров предназначенных для складирования отходов, гумуса практически не обнаружено (0–0.45%).

Опыты по биодеструкции композитных пленок на основе крахмала, поливинилового спирта и *L*-аспарагиновой кислоты в образцах почв с полигонов захоронения ТБО г. Саратова проводили в лабораторных условиях (почвенной микрэкосистеме) в течение ~190 сут. Основными определяемыми параметрами биодеструкции являлись динамика изменения во времени массы пленок и скорость их разрушения (V , %/сут). Из композитных пленок вырезали пластины размером 50×15 мм, взвешивали и помещали в полипропиленовый контейнер, наполненный образцами почвы. В последних поддерживали постоянную влажность (~25%) и температуру (20±2°C) в течение всего эксперимента. Через определенный промежуток времени выдерживания в почвенной среде из контейнера извлекали пленку, механически очищали от почвы, проводили визуальный осмотр и определяли убыль массы. Гравиметрические измерения проводили на аналитических весах «ОНАУС» SC 2020 (США), точность взвешивания ±0.001 г.

Кинетика потери массы исследуемых композитных пленок в процессе их выдерживания в образцах почвы с полигонов ТБО г. Саратова представлена на рисунке. Как видно, характер зависимости уменьшения массы композитных пленок во всех образцах почвы идентичен. Небольшие различия наблюдаются лишь в кинетике убыли массы и, соответственно, в скорости биодеструкции пленок в течение первых ~30 сут их выдерживания в почвенной среде.

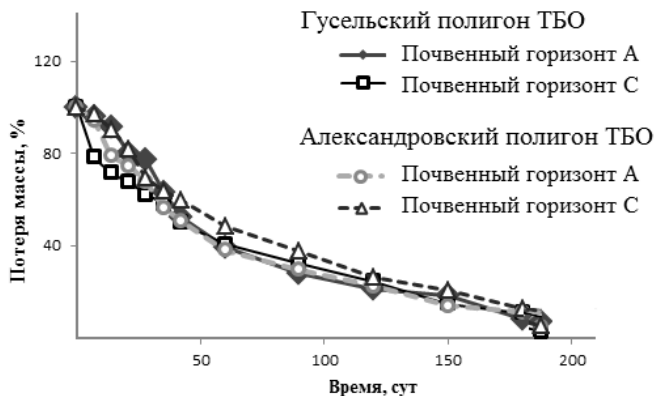


Рисунок. Кинетика потери массы пленок на основе крахмала, поливинилового спирта и *L*-аспарагиновой кислоты при экспозиции в образцах почвы с полигонов ТБО г. Саратова.

Наибольшая скорость ($V_H = 4.4$ %/сут) биодеструкции композитных пленок на первом этапе исследования зафиксирована в образцах почвы,

отобранных из горизонта С на Гусельском и Александровском полигонах (табл., рис.). Для этих же образцов почвы характерно наибольшее значение рН водной вытяжки и меньшее содержание гумуса. После 100-120 сут выдерживания скорость биодеструкции пленочного материала во всех образцах почвы приблизительно одинаковая ($V_K \sim 0.13 \text{ \%}/\text{сут}$).

Максимальная разрушаемость реализуется в течение первых 30 сут экспозиции композитных пленок в почвенной среде. При этом потеря массы пленок составляет $\sim 30\%$ от исходной. Затем наблюдается менее интенсивная фаза биодеструкции и скорость убыли массы пленок несколько снижается. На 100-120 сут эксперимента пленки разрушились на $\sim 75\text{--}80\%$. Полное разрушение пленочных образцов наступает через $\sim 180\text{--}185$ сут инкубирования в почвенной среде.

Таким образом, в ходе экспозиции композитных пленок на основе крахмала, поливинилового спирта и *L*-аспарагиновой кислоты в лабораторных микроэкосистемах доказана их разрушаемость в почвенной среде. Время полной биодеструкции пленок составляет $\sim 180\text{--}185$ сут и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к современным биоразлагаемым материалам. Прямой связи между разрушаемостью композитных пленок и характеристиками образцов почв с полигонов захоронении ТБО не выявлено.

Литература

1. Папкина В.Ю., Перепонова Е.А., Малинкина О.Н., Шиповская А.Б. О возможности получения биоразлагаемых композиционных материалов на основе крахмала и *L*-аспарагиновой кислоты // Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине – 2015: Матер. Всероссийск. шк.-семинара. Саратов. Изд-во «Саратовский источник». 2015. С.196-198.
2. Папкина В.Ю., Перепонова Е.А., Малинкина О.Н., Шиповская А.Б. О возможности получения биоразрушаемых упаковочных материалов на основе крахмала и *L*-аспарагиновой кислоты // Пищевые технологии и биотехнологии – 2016: Сб. науч. труд. XV Международ. конф. молодых ученых. Казань: Изд-во «Бриг». 2015. С.331-333.
3. Папкина В.Ю., Перепонова Е.А., Малинкина О.Н., Шиповская А.Б. Биоразлагаемая крахмалсодержащая ненаполненная матрица // Физикохимия процессов переработки полимеров: Сб. науч. трудов VI Всероссийск. науч. конф. с международным участием. Иваново: Изд-во «Ивановский издательский дом». 2016. С.144.
4. ГОСТ 26213-91 Почвы. Методы определения органического вещества.

БИОТЕСТИРОВАНИЕ ПОЧВОГРУНТА ПОСЛЕ ЭКСПОЗИЦИИ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА И *L*- АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Папкина В.Ю., Степанов М.В.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

E-mail: Papkina.Vika@yandex.ru

Существует большое количество методов определения степени загрязненности окружающей среды, среди которых наиболее распространено биотестирование анализируемого объекта. Метод биотестирования основан на ответной реакции живых организмов на негативное воздействие загрязняющих веществ и способен давать достоверную информацию о степени чистоты компонентов окружающей среды, в том числе о фитотоксичности почв.

Ранее нами была показана возможность получения биоразлагаемых композитных материалов на основе крахмала и *L*-аспарагиновой кислоты с добавкой поливинилового спирта [1]. Способность к биodeградации полученных материалов в модельной почвенной среде в условиях *in vitro* оценена в работе [2].

Цель настоящей работы заключалась в оценке уровня фитотоксичности водных вытяжек из почвогрунта после экспозиции в нем композитных пленок на основе смеси крахмала, поливинилового спирта и *L*-аспарагиновой кислоты.

В экспериментах использовали исходный почвогрунт «Селигер-Агро» (Россия) и модифицированный продуктами биодеструкции композитных пленок. Из образцов почвогрунта получали водные вытяжки, которые биотестировали по методике СанПиН 2.1.7.573-96.2.1.7. Контролем служила дистиллированная вода. В качестве тест-объектов использовали семена высших растений: пшеницы (*Triticum aestivum* L.), кресс-салата (*Lepidium sativum* L.) и редиса (*Raphanus sativus* convar *Radicula*). Выбор высших растений в качестве тест-объектов обусловлен их более высокой чувствительностью к антропогенному воздействию в сравнении с микроорганизмами и животными. Кроме того известно, что для объективной оценки экологического состояния почвы рекомендуется использовать

несколько тест-культур, поскольку уровень устойчивости к токсикантам разных видов растений сильно варьирует.

Уровень фитотоксичности почвогрунта оценивали по стандартной шкале показателей: фитотоксичность отсутствует, если разница между прорастанием тест-семян в водной вытяжке и контроле не превышает 10%; слабая фитотоксичность, если разница составляет 10–30%; средняя фитотоксичность – всхожесть тест-семян снижается на 30–50%; высокая фитотоксичность – всхожесть тест-семян снижается более чем на 50%.

Результаты биотестирования проб водных вытяжек исходного почвогрунта и модифицированного продуктами биодеструкции композитных пленок на основе крахмала, поливинилового спирта и *L*-аспарагиновой кислоты с использованием в качестве тест-объектов розового редиса *Raphanus sativus convar Radicula* описаны в работе [3]. Фитотоксичность почвогрунта составила 13%.

Для подтверждения слабой фитотоксичности почвогрунта, модифицированного продуктами биодеструкции композитных пленок, проведено еще 2 тестирования на семенах кресс-салата *Lepidium sativum* и пшеницы *Triticum aestivum* L.

Прорастание семян кресс-салата начинается через 12 ч от начала эксперимента (рис. 1), пшеницы – через 24 ч (рис. 2). Спустя ~34-35 ч экспозиции количество проросших семян во всех опытах (исходный и модифицированный почвогрунт, контроль) составляет $n_{cp} \cong 50\%$.

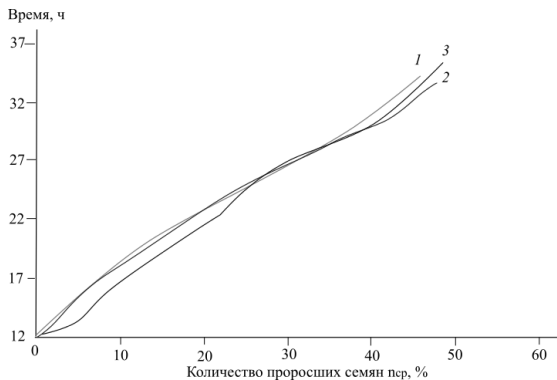


Рис. 1. Кинетика прорастания тест-семян кресс-салата *Lepidium sativum* в водных вытяжках из исходного почвогрунта «Селигер-Агро» (1), модифицированного продуктами биодеструкции композиционных пленок (2) и в дистиллированной воде (контроль) (3).

В результате биотестирования проб водных вытяжек из исходного почвогрунта и модифицированного продуктами биодеструкции композитных пленок с использованием в качестве тест-объектов семян

кресс-салата и пшеницы установлено, что уровень фитотоксичности данных почвенных сред составляет 14 и 13% соответственно (рис. 1 и 2). Уровень фитотоксичности в контрольном опыте во всех экспериментах равен 10%.

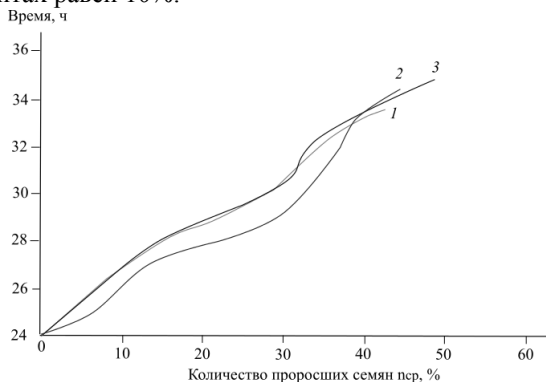


Рис. 2. Кинетика прорастания тест-семян пшеницы *Triticum aestivum* L. в водных вытяжках из исходного почвогрунта «Селигер-Агро» (1), модифицированного продуктами биодеструкции композиционных пленок (2) и в дистиллированной воде (контроль) (3).

По полученным результатам можно сделать вывод, что фитотоксичность почвогрунта с продуктами биоразрушения пленочного образца на основе крахмала, поливинилового спирта и *L*-аспарагиновой кислоты является незначительной: разница во всхожести тест-семян в сравнении с контролем не превышает 3-4%. Таким образом, модифицированный почвогрунт соответствует норме безопасности для растительных организмов. Это свидетельствует о том, что утилизация данных композитных пленок в почвенной среде не будет вызывать антропогенного загрязнения.

Литература

5. Папкина В.Ю., Перепонова Е.А., Малинкина О.Н., Шиповская А.Б. О возможности получения биоразлагаемых композиционных материалов на основе крахмала и *L*-аспарагиновой кислоты // Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине - 2015: Матер. Всероссийск. шк.-семинара. Саратов. Изд-во «Саратовский источник». 2015. С.196-198.
6. Папкина В.Ю., Перепонова Е.А., Малинкина О.Н., Шиповская А.Б. Биоразлагаемая крахмалосодержащая ненаполненная матрица // Физикохимия процессов переработки полимеров: Сб. науч. трудов VI Всероссийск. науч. конф. с международным участием. Иваново: Изд-во «Ивановский издательский дом». 2016. С.144.
7. Гребенюк Л.В., Папкина В.Ю., Степанов М.В. Биотестирование почвогрунтов при деградации биополимеров // Вавиловские чтения – 2016: Сб. статей междунард. научно-практич. конф., посвященной 129-й годовщине со дня рождения академика Н.И. Вавилова. Саратов: Изд-во ФГБОУ ВО Саратовский ГАУ. 2016. С.261-263.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОСЛЕДСТВИЙ ВОЗМОЖНОЙ АВАРИЙНОЙ СИТУАЦИИ НА СКЛАДЕ ХРАНЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

Китаев А.В., Пожаров М.В., Захарова Т.В.

ФГБОУ ВО "Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского"

410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская 83.

E-mail: pozharovmv@info.sgu.ru

Эффективное обеспечение безопасности является одним из основных условий успешной работы предприятия. Повышение уровня безопасности позволяет снизить риски возникновения несчастного случая. Инциденты, несчастные случаи и другие неблагоприятные события вынуждают предприятия изменять свою политику в области обеспечения безопасности людей и окружающей среды. Поэтому для предприятия предотвращение подобных ситуаций и минимизация их последствий становится актуальной задачей.

В связи с этим, целью данной работы является оценка условий хранения минеральных кислот на предприятии ООО «Роберт Бош Саратов» и предоставление рекомендаций в случае наличия каких-либо недочетов или нарушений. Данному предприятию, исходя из норм ФЗ-№116 [1], присвоен третий класс опасности в связи с хранением, транспортированием и использованием серной и соляной кислот в больших объемах.

Производственный объект «Роберт Бош Саратов» состоит из трёх блоков – сырьевой склад (блок № 1), цех гальваники (блок № 2) и блок очистки промывных вод после никелирования (блок № 3). На территории блока № 1 расположено несколько помещений, на которых хранятся вещества. Оттуда эти вещества транспортируются в цех гальваники, где в дальнейшем используются. При хранении, транспортировке и использовании химически опасных веществ возможны аварии, вследствие которых будет нанесён ущерб работающему персоналу, а также окружающей среде и сооружениям. Этому может поспособствовать три причины: отказ оборудования, ошибки персонала и внешние воздействия.

Отказ оборудования возможен в результате разгерметизации оборудования из-за образования структурных механических сквозных

дефектов, а также полного разрушения аппаратов вследствие развития усталостных трещин в местах концентрации напряжения.

Ошибки персонала включают в себя нарушение требований правил техники безопасности при выполнении операций, связанных с переходными режимами работы, например, погрузкой и разгрузкой емкостей для хранения.

К факторам внешнего воздействия относятся удары молний, воздействие высоких температур при пожаре, террористические акты и природные экстремальные явления.

На основании результатов осмотра помещения склада (блока № 1) были выявлены наиболее вероятные аварийные ситуации (Таблица 1).

Таблица 1 – Наиболее вероятные аварийные ситуации в блоке №1

Наименование аварийной ситуации	При каких условиях возможна аварийная ситуация	Возможное развитие аварийной ситуации
Разгерметизация емкости с соляной кислотой в процессе разгрузки-погрузки и хранения с последующим разлитием соляной кислоты в помещении склада.	Физический износ. Механическое повреждение. Ошибки производственного персонала. Внешнее воздействие природного или техногенного характера	Образование токсичного облака. Отравление людей парами соляной кислоты.
Разгерметизация емкости с соляной кислотой в процессе разгрузки-погрузки и транспортировки на участок гальваники с последующим разлитием соляной кислоты на прилегающей территории.	Физический износ. Механическое повреждение. Ошибки производственного персонала. Внешнее воздействие природного или техногенного характера.	Образование токсичного облака. Отравление людей парами соляной кислоты.
Загазованность помещения склада и прилегающей территории парами соляной кислоты.	Выброс паро-газо-жидкостной фазы соляной кислоты при разгерметизации емкости хранения.	Отравление персонала парами соляной кислоты. Загазованность прилегающей территории.

В результате оценки соответствия реального состояния системы противоаварийной защиты и локализации аварийных ситуаций на складе требованиям нормативных документов [2] выявлены следующие недостатки: отсутствует технологический регламент сырьевого склада; рабочие инструкции приема, хранения и передачи серной кислоты, соляной кислоты и едкого натра; в помещении склада соляной кислоты отсутствует автоматический контроль загазованности и сигнализация о

превышении ПДК; в помещениях склада серной кислоты и щелочи отсутствует общеобменная вентиляция; в помещениях сырьевого склада и у персонала, осуществляющего транспортировку кислот и щелочи отсутствует двухсторонняя громкоговорящая или телефонная связь; на территории предприятия отсутствует указатель направления ветра, видимый из любой точки территории сырьевого склада; поддоны на складах соляной и серной кислоты не оснащены устройствами для удаления аварийных проливов и их дальнейшей нейтрализации; в помещении склада серной кислоты отсутствуют душ или ванна самопомощи.

На основании проведённой оценки возможных рисков можно предложить следующие рекомендации:

- Помещение склада соляной кислоты оборудовать прибором автоматического контроля уровня загазованности и сигнализацией по превышению ПДК.
- Помещения сырьевого склада оборудовать и персонал обеспечить двухсторонней громкоговорящей или телефонной связью.
- Обеспечить персонал склада изолирующими средствами защиты.
- Установить на территории предприятия указатель направления ветра, видимый из любой точки территории сырьевого склада.
- Оснастить поддоны на складе соляной кислоты устройствами для удаления аварийных проливов и их дальнейшей нейтрализации.
- Оборудовать помещение склада соляной кислоты душем или ванной самопомощи.
- Организовать учебно-тренировочные занятия для производственного персонала по действиям в аварийной ситуации с её моделированием.
- Создать внештатное газоспасательное формирование, сотрудников которого следует обучить и аттестовать в установленном порядке.

Список литературы

1. Федеральный закон от 21.07.1999 г. №116-ФЗ (в ред. Федеральных законов от 07.08.2000 г. №122-ФЗ, от 10.01.2003 г. №15-ФЗ, от 22.08.2004 г. №122-ФЗ, от 09.05.2005 г. №45-ФЗ, от 18.12.2006 г. №232-ФЗ, от 30.12.2008 г. №309-ФЗ, от 30.12.2008 г. №313-ФЗ) «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» [Электронный ресурс]. Доступ из справочно-правовой системы «КонсультантПлюс».
2. Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности "Порядок осуществления экспертизы промышленной безопасности в химической, нефтехимической и нефтегазоперерабатывающей промышленности" (актуализированы 05.05. 2017 г.) / Открытая база ГОСТов [Электронный документ] : [сайт]. URL: <http://standartgost.ru/g/pkey-14293786642> (дата обращения - 04.06.17)/ Загл. с экрана. Яз. рус.

РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ РЕАКТОРА ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА ДЛЯ РАБОТЫ В СОСТАВЕ КОМПЬЮТЕРНОГО ТРЕНАЖЕРНОГО КОМПЛЕКСА

Никифоров Я.А., Кривонос А.А., Никифоров И.А.

ФГБОУ ВО "Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского"
410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская 83.

E-mail: k2an@mail.ru

Современные требования промышленной безопасности предусматривают наличие на технологических объектах с блоками I и II категорий взрывоопасности компьютерных тренажеров, которые должны содержать максимально приближенные к реальным динамические модели процессов и реальные средства управления (функциональные клавиатуры, графические экранные формы). Все рабочие и инженерно-технические работники, непосредственно занятые ведением технологического процесса и эксплуатацией оборудования на этих объектах, проходят курс подготовки с использованием современных технических средств обучения и отработки таких навыков (компьютерные тренажеры, учебно-тренировочные полигоны) для приобретения практических навыков безопасного выполнения работ, предупреждения аварий и ликвидации их последствий.

В рамках данной работы проведена разработка компьютерной модели реактора окисления циклогексана, который применяется на установке производства циклогексанона.

При моделировании реакторных процессов наибольшее распространение получили 2 модели реакторов - идеального смешения и идеального вытеснения.

Согласно модели идеального смешения принимается, что поступающий в аппарат поток мгновенно распределяется по всему объему вследствие полного перемешивания частиц потока. При этом концентрация распределенного вещества во всех точках зоны идеального перемешивания и в потоке на выходе из него одинакова.

Реактор идеального вытеснения представляет собой длинный канал, через который реакционная смесь движется в поршневом режиме. Каждый элемент потока, условно выделенный двумя плоскостями, перпендикулярными оси канала, движется через него как твердый поршень, вытесняя предыдущие элементы потока и не перемешиваясь ни с предыдущими, ни со следующими за ним элементами.

Идеальное смешение и вытеснение недостижимы в реальных реакторах, поэтому при применении математических моделей

идеального смешения и идеального вытеснения для описания процессов в реальных реакторах необходимо вносить поправки на неидеальность.

Более предпочтительным способом описания движения потока является использование однопараметрической диффузионной модели для описания движения потока реакционной смеси в трубчатых реакторах. В отличие от модели идеального вытеснения, в этой модели учитывается наличие перемешивания реакционной среды в осевом направлении, вызванного продольной диффузией.

Различают модели однопараметрическую (только продольное перемещение без радиального — радиальная концентрация постоянна) и двухпараметрическую (присутствует и продольное, и радиальное перемешивание, характеризуемые величиной соответственно коэффициентов продольного и радиального перемешивания). Двухпараметрическая модель точнее, но ее описание и решение значительно усложняются, поэтому ее применяют редко.

Созданная нами модель основана на модели идеального смешения, перемешивание моделировалось с помощью *«однопараметрической диффузионной модели»*. *Объём реактора рассматривается, как состоящий из двух концентрических зон — центральной и периферийной, разделенных поверхностью радиусом. Согласно такой модели, перемешивание является результатом совместного воздействия циркуляционного обмена между зонами и турбулентной диффузии в каждой из зон.*

Процесс идёт в каскаде реакторов. Каждый реактор идентичен другому, так что модель одного реактора дублировалась для создания каскада. В реакторах происходит процесс окисления циклогексана кислородом воздуха в жидкой фазе при температуре 167-170°C и избыточном давлении не более 1,2 МПа в присутствии инициатора - циклогексанона в исходном сырье. Целевыми продуктами являются циклогексанон и циклогексанол, а также циклогексилгидропероксид, который в дальнейшем разлагается в циклогексанон (в большей мере) и циклогексанол на стадии разложения гидроперекиси

При моделировании учитывались реакции образования гидроперекиси циклогексила, циклогексанона, циклогексанола, дикарбоновых кислот - адипиновой, глутаровой, янтарной, шавелевой, одноосновных кислот - муравьиной, уксусной, эфиров адипиновой и муравьиной кислоты.

Для проверки адекватности работы модели, было проведено сравнение различных режимов работы компьютерного тренажерного комплекса, основанного на разработанной модели, и установки окисления циклогексана в статическом и динамическом режимах. В таблице 3 представлен материальный баланс установки получения циклогексанона, рассчитанный с помощью разработанной нами модели,

и регламентный, полученный из анализа режимных листов работающей установки. Как видно из представленных данных, расхождение составляет не более 0,5%, что говорит о высокой точности моделирования.

Таблица

Регламентный материальный баланс и материальный баланс, рассчитанный с помощью модели

Расход	Регламент		Модель	
	Приход, кг/ч	Расход, кг/ч	Приход, кг/ч	Расход, кг/ч
Циклогексан	260320,9	253882,9	260443,5	253886,13
Циклогексанон	413,32	446,6567	412,12	447,15
Циклогексанол	417,71	497,53	44,1	499,87
Кислоты	0,61	35,10	0,59	36,71
Сложные эфиры	44,09	77,475	45,3	77,47
Вода	26,12	25,29	26,84	25,31
Циклогексил-гидроперекись	241,57	727,32	246,14	731,61
CO ₂	0,58	2,98	0,57	2,96
O ₂	13,46	23,07	13,46	22,94
Итого	261464,3	255692,3	261232,6	255730,2

Нами также проводилась имитация пуска установки на тренажерном комплексе, тренажерный комплекс адекватно отрабатывает изменение технологического процесса.

Таким образом, разработана компьютерная модель реактора окисления циклогексана, пригодная для работы в составе учебно-тренажерного комплекса по обучению оперативного персонала реального производства действиям в различных – штатных и нештатных ситуациях.

Литература

1. Голованчиков А. Б. Моделирование химических реакторов с различными структурами потоков и уровнями сегрегации по реагирующим компонентам / А. Б. Голованчиков, Н. А. Дулькина, Ю. В. Аристова // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2013. – №22 – С.12-15.
2. Янчуковская Е.В. Математическое моделирование химического реактора идеального перемешивания. / Е.В.Янчуковская // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2014. - №6 – С.74-80.
3. Ахметов И.В. Математическое моделирование и оптимизация реакций синтеза ароматических соединений / И.В. Ахметов, И.М.Губайдуллин, К.Ф.Коледина, Р.Р. Сафин // Электротехнические и информационные комплексы и системы. – 2015. - №2 – С.53-58.

ОЦЕНКА ШУМОВОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ ПЛОЩАДКИ ОБЪЕКТА ПО СТЕКЛОВАРЕНИЮ И РАЗРАБОТКА МЕРОПРИЯТИЙ ПО ЗАЩИТЕ ПЕРСОНАЛА

Хонина Ю.И., Чукова С.А., Самедова А.Р., Угланова В.З.

ФГБОУ ВО "Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского"

410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская 83.

E-mail: uglanovavz@mail.ru

Проблема «шумового нашествия» в современном мире признана практически во всех развитых государствах. Именно поэтому, во всем мире предпринимаются серьёзные меры, направленные на понижение уровней звукового загрязнения. По источнику образования шум подразделяют на: механический (возникает из-за колебания твердой или жидкой поверхности); аэро- и гидродинамический (возникает в результате турбулентности соответственно газовой или жидкой среды); электродинамический (обусловлен действием электро- или магнитодинамических сил, электрической дуги или коронного разряда). Внедрение нового и модернизация существующего оборудования, увеличение производительности труда на 10 – 15% и, как следствие этого, рост мощности и быстроходности машин и механизмов часто сопровождается ухудшением условий труда на производстве – значительным повышением уровня вибрации и шума на рабочих местах.

Шум, являясь общебиологическими раздражителями, влияет на все системы организма человека, вызывая, к примеру, преждевременное утомление у работающих, снижение работоспособности и производительности труда, способствует при длительном воздействии развитию тяжелых профессиональных заболеваний – профессиональной тугоухости. Поэтому вопросам минимизации воздействия этого вредного фактора на производстве уделяется огромное значение, а данная проблема всегда актуальной.

Целью исследовательской работы является разработка организационно-технических мероприятий по повышению уровня защиты персонала производственного объекта от воздействия вредного фактора – шума.

В качестве исследуемого объекта, как пример, выбран цех по варению и обжигу листового стекла производственного объекта Саратовской области. Измерения проводили с помощью прибора

«Измеритель уровня шума Testo 815», который используется при аттестации рабочих мест. Достоинством данного прибора является возможность измерения шума от различных источников. Измерения уровней шума проводили на расстоянии 0,5÷2,0 м от источника опасности и на высоте 0,7÷1,2 м, согласно требованиям нормативных документов.

Установлено, что уровень звука, воздействующий на персонал, находящийся в зоне открытого типа, в некоторых случаях превышает предельно-допустимый на 12÷21 %. Места, наиболее подверженные шумовым воздействиям, располагаются в местах загрузки шихты и проверки стекловарами правильной и безопасной работы стекловарной печи.

Расчет параметра (звуковое давление, ГОСТ 31296-2006), характеризующий уровень безопасности показал, что на участке загрузка шихты он превышает установленный на 8 %. Известно, что шумовые воздействия могут иметь как постоянный характер, так и переменное воздействия во время выполнения конкретных. В обоих случаях это воздействие носит негативный характер.

С учетом требований нормативно-правовой базы предложен ряд мероприятий на объекте, позволяющих минимизировать негативное воздействие шума (таблица 1).

Таблица 1. Организационно-технические мероприятия по минимизации вредного фактора на исследуемом объекте

Наименование мер защиты	Коллективная защита	Индивидуальная
1. Контроль и надзор за соблюдением выполнения требований промышленной безопасности;		
2. Организационные	1. Перерыв основной. 2. Дополнительные перерывы. 3. Инструктажи и лекции.	Инструктажи.
3. Технические	Дополнительные кожаные и звукопоглощающие материалы для стекловарной печи	Средства индивидуальной защиты органов слуха: беруши, наушники. Звукоизолирующие кабины (акустические перегородки).
4. Лечебно-профилактические	- Регулярные медосмотры, льготы на медицинские услуги от учреждения.	Дополнительные отпуска для рабочих находящихся в зоне повышенного шумового воздействия.