



*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 науки и высшего образования Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
Саратовское региональное отделение РХО им. Д.И. Менделеева

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ХИМИИ**

Межвузовский сборник научных трудов
октябрь 2021 года

Саратовский источник
Саратов
2021

УДК [541+542]

ББК

C56

C56 Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сборник науч. трудов XV Всероссийск. конф. молодых ученых с междунаро. участием. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2021. 354 с. ил.

ISBN 978-5-6047271-3-3

Сборник содержит статьи докладов XV 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-XIV Всероссийские конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» состоялись в Саратове с 1997 по 2020 года.

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 XV 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 from 1997 to 2020.

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:

д.х.н. И.Ю. Горячева (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; к.х.н. А.В. Ушаков; 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. Д.Г. Черкасов; д.х.н. С.Н. Штыков; к.г.-м.н. Л.В. Гребенюк; к.х.н. Я.Г. Крылатова.

УДК [541+542]

ББК24

Работа издана в авторской редакции

ISBN 978-5-6047271-3-3

© Авторы статей, 2021



9 785604 727133

СОДЕРЖАНИЕ

Секция «Физикохимия неорганических и органических систем и материалов»	6
Секция «Органическая химия, биохимия и биотехнология»	51
Секция «Аналитическая химия и химическая экология»	101
Секция «Физикохимия высокомолекулярных соединений»	181
Секция «Теоретическая и прикладная электрохимия»	238
Секция «Компьютерная химия. Структура и реакционная способность»	256
Секция «Катализ в нефтепереработке»	273
Секция «Теория и методика преподавания химии»	293
Секция «Химическая и промышленная безопасность»	321

**Секция
ФИЗИКОХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И
ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ И
МАТЕРИАЛОВ**

ВЛИЯНИЕ БРОМИДА КАЛИЯ НА ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ ВОДА – ТРИЭТИЛАМИН В ИНТЕРВАЛЕ 0-60°C

Данилина В.В., Климова Я.С. Суворова Н.И.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, Астраханская, 83
E-mail: danilinaa-3@mail.ru

Влияние неорганических солей на взаимную растворимость двухкомпонентных жидких гомогенных и гетерогенных систем в широком интервале температур изучено недостаточно. Актуальность таких исследований связана с широким применением образующихся тройных систем соль – бинарный растворитель в химико-технологических процессах. Недостаток информации о растворимости компонентов и фазовых равновесиях в тройной системе часто приводит к невозможности выявить оптимальные условия для проведения важных промышленных процессов, таких как селективная экстракция, ректификация, экстрактивная кристаллизации соли. Наше исследование посвящено изучению фазовых равновесий в смесях компонентов в ранее не исследованной тройной системе бромид калия – вода – триэтиламин с целью выяснения влияния указанной соли на фазовое поведение двойной системы вода – триэтиламин в интервале от 0.0 до 60.0°C.

Двойная система вода – триэтиламин характеризуется расслаиванием с нижней критической температурой растворения (НКТР). В [1] уточнены координаты нижней критической точки ($t=18.3^\circ\text{C}$, содержание триэтиламина в критическом растворе 32.10 мас.%).

Воду получали на бидистилляторе DEM-20 MERA – POLNA и идентифицировали по температуре кипения и показателю преломления ($t_{\text{кип}}=100.0^\circ\text{C}$, $n_D^{20}=1.3330$). Препарат триэтиламина квалификации «ч» (Вектон, Россия) очищали по методике [2]. Растворитель идентифицировали по температуре кипения ($T_{\text{кип.}}=89.4^\circ\text{C}$) и показателю преломления ($n_D^{20}=1.4007$). Физико-химические константы в пределах погрешности совпали с литературными данными [3]. Бромид калия квалификации «ч.д.а.» (Сакский химзавод им. 50-летия Советской Украины; содержание основного вещества 99.0 мас.%), растирали и сушили на воздухе при 120°C , досушивали в вакууме при 100°C над

оксидом фосфора (V). Отсутствие влаги контролировали термogrавиметрическим анализом.

Визуально-политермическим методом изучены фазовые равновесия в смесях компонентов по одиннадцати сечениям треугольника состава указанной тройной системы. Смесии компонентов по сечениям I–VIII характеризовались переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс амина и воды: 8:92 (I), 18:82 (II), 28:72 (III), 38:62 (IV), 50:50 (V), 62:38 (VI), 74:26 (VII), 88:12 (IX). Политермы фазовых состояний по этим сечениям аналогичны (рис.1). Каждая из них состоит из четырех кривых, сходящихся в одной точке, отделяющих друг от друга четыре поля фазовых состояний: ненасыщенные растворы ℓ , насыщенные растворы $\ell+S$ (S – бромид калия), расслоение $\ell_1+\ell_2$ (ℓ_1 – органическая фаза, ℓ_2 – водная фаза) и монотектика $\ell_1+\ell_2+S$.

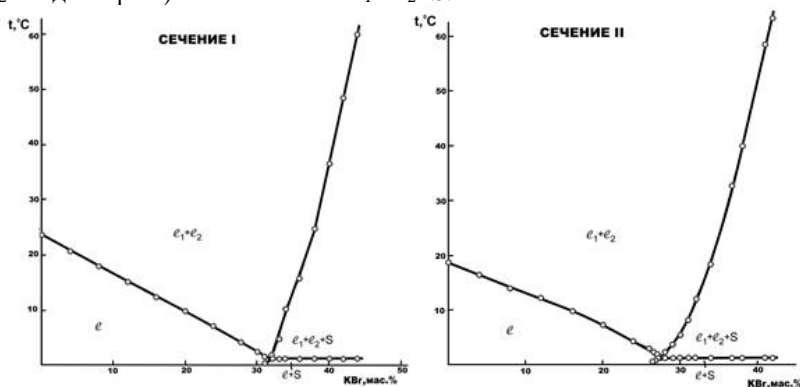


Рис 1. Политермы фазовых состояний по сечениям I и II треугольника состава тройной системы бромид калия – вода – триэтиламин.

Смесии компонентов по сечению IX и X характеризовались переменным содержанием амина и постоянным соотношением масс бромид калия и воды – 12:88 (IX), 30:70 (X) и исследовались в узком температурно–концентрационном интервале с целью установления границ поля расслоения на треугольнике состава при различных температурах (рис.2).

Для определения температуры образования критической ноды монотектического равновесия и положения сторон монотектического треугольника были изучены смеси компонентов по сечению XI треугольника состава, которое характеризовалось переменным содержанием амина и постоянным отношением масс бромид калия и

воды – 47:53. Политерма сечения XI состоит из двух кривых, разделяющих поля насыщенных растворов ℓ_1+S , ℓ_2+S и монотектического состояния $\ell_1+\ell_2+S$ (рис.2). Эти кривые соединяются в критической точке KS, которой соответствует смесь с равными объемами двух жидких фаз, находящихся в равновесии с кристаллами бромид калия (S) при 1.1°C. Данная температура является неинвариантной и минимальной, при которой наблюдается расслаивание в смесях компонентов тройной системы. Точка KS принадлежит критической ноде монотектического состояния. Поскольку температура образования критической ноды монотектики лежит ниже НКТР двойной системы вода – триэтиламин на 17.2°C, следовательно, бромид калия оказывает высаливающее действие на смеси воды и амина.

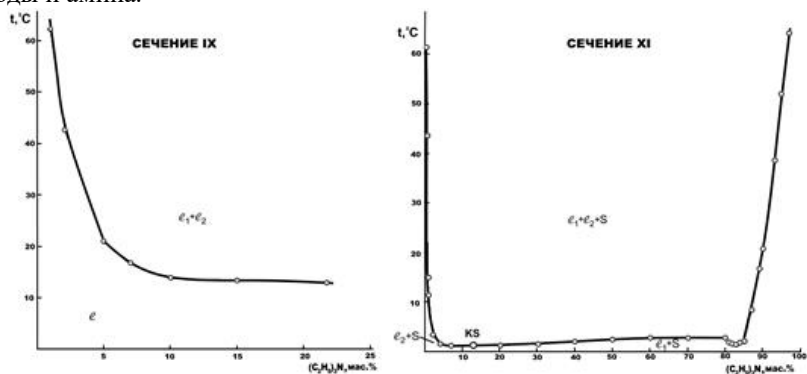


Рис.2 Политермы фазовых состояний по сечениям IX и XI треугольника состава тройной системы бромид калия – вода – триэтиламин.

Полученные политермические данные будут использованы для построения изотермических фазовых диаграмм изученной системы с целью выявления их топологической трансформации с изменением температуры. Это позволит определить эффект высаливания амина из водно-аминовых смесей под действием бромид калия, а также оценить возможность применения данной системы для экстрактивной кристаллизации соли.

Литература

1. Черкасов Д. Г., Ильин К. К. // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84, № 3. С. 396–402.
2. Лабораторная техника органической химии: Пер. с чеш. / Под ред. Б. Кейла. М.: Мир. – 1966. – С. 751.
3. Химическая энциклопедия / гл. ред. И.Л. Кнунянц; в 5 т. М.: Сов. энцикл., 1988-1998. Т. 1-5.

СПОСОБЫ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Зайцева Е.А., Попова М.А.

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

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются потенциальными кандидатами в качестве анодных материалов или добавок к электродным материалам в литий-ионных аккумуляторных системах благодаря своей уникальной морфологии, наноразмерам и физико-химическим свойствам. За счет однородного распределения нанотрубок в тонком электродном материале создается большая площадь поверхности для реакции с электролитом [1].

Выделяют две основные группы методов синтеза УНТ: возгонка графита и последующая десублимация, пиролиз углеводородов.

К первой относят электродуговой, лучевой, пучковый, резистивный синтез. Они характеризуются обязательным нагреванием до высоких температур (3000-4000 К).

Потенциальным достоинством некоторых пиролитических методов является возможность наряду с производством УНТ получать водород, свободный от CO, что важно для развития водородной энергетики и химических синтезов. Недостаток связан с необходимостью очень строго контролировать условия синтеза при желании получить чистые однородные УНТ [2].

Более подробно были изучены дуговой разряд, лазерная абляция и химическое осаждение из газовой фазы (CVD).

В методе дугового разряда электроды помещаются в вакуумную камеру, в которую подается газ под давлением. Положительный электрод постепенно приближается к отрицательному для зажигания электрической дуги. После стабилизации дуги на отрицательном электроде начинается осаждение УНТ. По сравнению с другими методами содержание примесей в полученных УНТ выше.

Лазерное испарение является эффективным способом синтеза пучков однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) с узким распределением. В этом методе часть графитовой мишени испаряется лазерным излучением при высокой температуре в инертной атмосфере. Качество и выход

продуктов зависят от температуры реакции. Наилучшее качество достигается при температуре реакции 1200°C. При более низких температурах качество структуры ухудшается, и в УНТ появляется много дефектов.

Химическое газофазное осаждение – процесс для получения высокочистых твердых материалов. Чаще всего в данном процессе подготавливается подложка, которую помещают при температурах 600-1000 °С в среду одного или нескольких газов, вследствие чего происходит реакция и на поверхности подложки синтезируется необходимое вещество. Источниками углерода могут быть углеводороды, оксид углерода, кислородсодержащие и гетероатомные соединения, содержащие атомы азота, серы, хлора, полимеры и некоторые природные вещества. Катализаторами выступают железо, кобальт, никель, а промоторами молибден, вольфрам, хром. В качестве подложки могут использоваться вещества с развитой поверхностью SiO₂, MgO, Al₂O₃, CaCO₃ и другие.

Наиболее удобен для реализации в условиях лаборатории одноэтапный метод получения пористых углеродных нанотрубок с медным катализатором, основанный на реакции металлического магния в качестве восстановителя и диоксида углерода в качестве источника углерода при высокой температуре. С медным катализатором полностью изменяется морфология углеродного материала. В результате можно получить материалы с удельной емкостью 300,1 Ф/г [3].

Среди представленных методов химическое осаждение из паровой фазы является наиболее перспективным способом получения УНТ высокого качества с высоким выходом. Дуговой разряд и лазерная абляция страдают многими недостатками. Они дороги и неэкономичны для крупномасштабного производства, несмотря на высокое качество и выход производимых УНТ.

Список литературы

1. Morinobu Endo, Takuaya Hayashi, Yoong Ahm Kim, Mauricio Terrones, Milred S. Dresselhaus. Applications of carbon nanotubes in the twenty-first century // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 2004 362.
2. Раков Э.Г. Получение тонких углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом на носителе // Успехи химии 76 (1), 2007, с. 3-26.
3. Song Lv, Liya Ma, Xinyu Shen, Hua Tong. One-step copper-catalyzed synthesis of porous carbon nanotubes for high-performance supercapacitors // Microporous and Mesoporous Materials 310 (2021) 110670.

Научный руководитель к.х.н, доцент Гамаюнова И.М.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА БАРИЯ И ТИТАНАТА КАЛИЯ

**Зотов И.В., Байняшев А.М., Викулова М.А., Гороховский А.В.,
Гоффман В.Г.**

Саратовский государственный технический университет
имени Гарина Ю.А.

410054, Саратов, ул. Политехническая, 77
E-mail: zotov.iv00@gmail.com

Разработка, синтез и исследование новых композиционных материалов является одним из актуальных научных направлений. В качестве такого объекта исследования был выбран титанат бария. В настоящий момент известно, что для титанатов щелочноземельных металлов величина диэлектрической проницаемости имеет большие значения и растёт при увеличении радиуса щелочноземельного иона. Зачастую в таких материалах на процесс транспорта носителей заряда влияет микроструктура и введённые добавки.

В настоящее время титанат бария нашёл своё применение в конденсаторах. Такое использование повышает требования к чистоте, дефектности и величине диэлектрических параметров этого материала. Вследствие этого перед нами стоит задача увеличить значения диэлектрической проницаемости в керамике на основе титаната бария, а также добиться снижения величины тангенса потерь в диапазоне от 100 до 1000 Герц. Авторы работы выбрали одно из направлений – это модификация титаната бария полититанатом калия, который в свою очередь имеет на сегодняшний день гигантскую диэлектрическую проницаемость. Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению влияния добавок полититаната калия на свойства титаната бария.

Полученные образцы были исследованы методом импедансной спектроскопии на потенциостате-импедансметре Novocontrol в диапазоне частот 0,1 Гц – 1 МГц с измеряющим напряжением 30 В. Композиционные образцы содержали 1%, 5% и 10% ПТК по отношению к титанату бария. Таблетки спекали температуре 1100 °С в течение восьми часов.

Полученные годографы импеданса (рис. 1) представляют собой прямые линии близкие к оси мнимых сопротивлений, такие годографы обычно описываются емкостными элементами. Высокочастотные ветви годографов пересекают ось реальных сопротивлений вблизи нуля,

поэтому можно считать, что сопротивление объема зёрен определяется продолжением низкочастотных дуг, т.е. объемное сопротивление стремится к бесконечности.

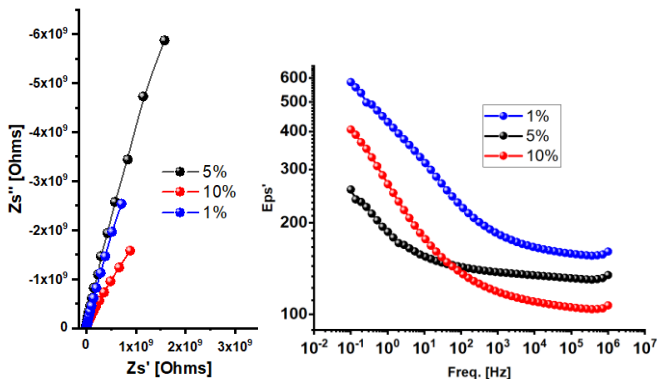


Рисунок 1 – Годограф импеданса в зависимости от концентрации ПТК (слева), зависимость диэлектрической проницаемости на частотном диапазоне от концентрации ПТК (справа)

Диэлектрическая проницаемость полученных композитов изменяется от 300 до 700 (рис.1). Тангенс потерь (рис.2) в диапазоне частот от 100 Гц до 1МГц не превышает 0,05 – 0,02, что является величиной, соответствующей материалам, применяемым в керамических конденсаторах.

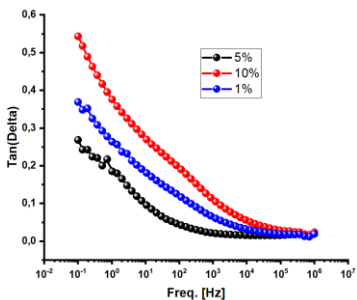


Рисунок 2 – Частотные зависимости тангенса угла потерь от концентрации ПТК

Однако, величины диэлектрической проницаемости низкие и авторы работы продолжают работы по поиску технологических приемов синтеза композитов с более высокими значениями диэлектрической проницаемости.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ГЕПТАСУЛЬФИДА РЕНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ФОТОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Исаева Е.А.

Томский политехнический университет
634030, г. Томск, пр. Ленина, 30
E-mail: evisaeva89@gmail.com

Разработка новых способов синтеза и изучение свойств гептасульфида рения (Re_2S_7) представляет интерес из-за его применения в промышленности в качестве катализатора селективного гидрирования и в медицине в качестве реагента для лимфосцинтиграфии. Нами разрабатывается способ получения Re_2S_7 при УФ-облучении смеси водных растворов, содержащих тиосульфат- и перренат-ионы. В процессе УФ-облучения водных растворов, содержащих $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и NaReO_4 , происходит последовательное замещение атомов кислорода в перренат-ионе на атомы серы с образованием тиоперренатов. Со временем из фотолита осаждается осадок, который соответствует Re_2S_7 .

Целью данной работы было исследование состава Re_2S_7 , получаемого фотохимическим способом.

В работе использовали NaReO_4 (ч.д.а.) и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.). Для синтеза Re_2S_7 раствор, содержащий 2.4×10^{-1} М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 6.0×10^{-3} М NaReO_4 , помещали под эксимерную лампу KrCl ($\lambda_{\text{max}}=222$ нм) и облучали при комнатной температуре в течение 10 часов. Через несколько дней из фотолита осаждался коричневатый осадок. Для его выделения из раствора использовали центрифугу Allegra 64R. Осадок промывали сначала дистиллированной водой, затем трижды 5 моль/л соляной кислотой и далее дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы хлора. После получения из всех полученных образцов Re_2S_7 экстрагировали элементную серу, пятикратно обрабатывая их по 10 мл толуола, при комнатной температуре. После экстракции толуол из образцов удаляли в вакууме.

Полученные образцы Re_2S_7 растворяли в аммиачном растворе пероксида водорода, удаляли избыток последнего при нагревании и анализировали содержание рения и серы на атомно-эмиссионном спектрометре iCAP 6300. Определение содержания рения и серы атомно-эмиссионным анализом проводили в каждом образце Re_2S_7 не менее трех раз.

Спектры ЭПР регистрировали при комнатной температуре на спектрометре X-диапазона ($\nu \sim 9.4$ ГГц) Spinscan X (ADANI) в интервале

магнитных полей от 50 до 550 мТ при амплитуде модуляции 0.3 мТ и мощностью 0.3 мВт. ИК-спектры отражения снимали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне 400-4000 см⁻¹. Образцы перетирали с бромидом калия. Рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭС) получали на фотоэлектронном спектрометре для химического анализа Thermo Scientific K-Alpha Nexsa (рентгеновская трубка с анодом AlK α (1486.74 эВ)).

Результаты количественного химического анализа показали, что в полученном фотохимическим способом Re₂S₇ атомное соотношение между серой и рением составляет 3,69. Известно, что соединения, содержащие ионы рения с нечетной степенью окисления (Re³⁺, Re⁵⁺, Re⁷⁺), не дают сигнала ЭПР, в отличие от соединений с ионами рения, имеющими четную степень окисления (Re²⁺, Re⁴⁺, Re⁶⁺). Наши результаты показали, что в Re₂S₇ отсутствует сигнал ЭПР. Это свидетельствует, что рений имеет нечетную степень окисления. Кроме этого, отсутствие сигнала ЭПР в образце Re₂S₇, полученным фотохимическим способом, указывает на то, что при фотолизе водной смеси, содержащей тиосульфат-ионы и перренат-ионы, не образуются, такие, например, устойчивые парамагнитные частицы, как ион-радикалы SO₂⁻ или SO₃⁻, которые могут быть адсорбированы поверхностью Re₂S₇.

Анализ ИК-спектров показал, что в них присутствуют сложная расщепленная система полос с максимумами в области 1030-1410 см⁻¹, раздвоенная полоса с максимумами ~855 см⁻¹ и 880 см⁻¹, а также полосы с максимумами ~585 см⁻¹, ~612 см⁻¹ и ~457 см⁻¹, характерные для валентных и деформационных колебаний SO-групп и SO_n-групп, принадлежащих гидросульфат – ионам (HSO₄⁻). Кроме этих полос в ИК-спектре исследуемых образцов присутствуют пики в области 900-950 см⁻¹ с максимумами ~910 см⁻¹ и ~930 см⁻¹, характерные для валентных колебаний ReO-групп, принадлежащих перренат- и тиоперренат-ионам.

В Re4f-спектре каждого образца присутствуют два пика, которые относятся к спин-орбитальному дублету Re4f_{7/2} и Re4f_{5/2}, характерному для атомов рения. Энергия связи Re4f_{7/2} имеет значение 42.79 эВ. Деконволюция спектров S2p-уровня атомов серы показала наличие в них трех максимумов. Данные полосы были отнесены нами к сульфид-ионам (S²⁻), дисульфид-ионам (S₂²⁻) и SO₄²⁻-ионам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90217.

СИНТЕЗ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕДЬЮ В РАЗНОЙ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ

Ким А.К., Батина Е.А., Растегаев О. Ю.

ФГБОУ ВПО Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.

410008, г. Саратов, ул. Политехническая, 77

E-mail: kimak1997@bk.ru, rastegaev.O@yandex.ru

В настоящее время широко применяются композитные и нанокompозитные материалы, которые позволяют развиваться современной технологии в направлении разработки новых функциональных изделий, в связи с этим разработки новых видов нанокompозитных материалов, которые могли бы обладать трибологическими и другими практически важными свойствами, уделяется большое внимание. В качестве исходного компонента для синтеза таких материалов может быть использован аморфный полититанат калия (ПТК) [1-4].

В качестве образцов для изучения трибологических свойств были взяты ПТК с содержанием массовых долей TiO_2 : КОН: KNO_3 как 30:30:40 соответственно, ПТК, модифицированный $Cu(2+)$, полученные по методикам [1, 3].

Впервые проведено восстановление ПТК, модифицированного $Cu(2+)$, диоксидом тиомочевины (ДТМ), который характеризуется сильными восстановительными свойствами [5, 6] и позволяет получить чистую металлургическую медь без примеси сульфидов металлов.

Восстановительные свойства образцов оценивали по йодному числу - для ПТК йодное число составило $29,8 \pm 0,1$ г I_2 на 100 г. ПТК. Йодное число для ПТК, модифицированного $Cu(2+)$, составило $36,3 \pm 0,2$ г I_2 . Для восстановленной формы модифицированного $Cu(2+)$ полититаната калия (мПТК- Cu) йодное число составило $38,2 \pm 0,2$ г I_2 , т.е. данный образец имеет более сильные восстановительные свойства, видимо за счет меди в более низкой степени окисления (+1 и 0) полученного композиционного материала.

ИК-спектры ПТК, модифицированного $Cu(2+)$, и восстановленного (мПТК- Cu) практически идентичны, что указывает на отсутствие новых ковалентных связей в полученных образцах.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов, указывает на то, что кристаллические фазы в полученном продукте не появились; образцы являются аморфными (рис. 1).

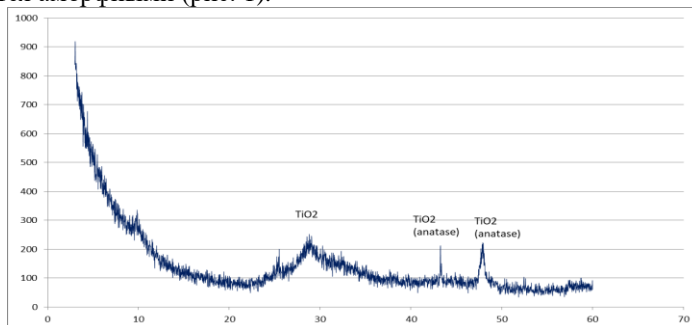


Рис.1 РФА ПТК, модифицированный Cu (2+)

Фракционное распределение частиц по размерам показывает, что при переходе от ПТК к ПТК, модифицированному Cu (2+), увеличивается доля частиц средней фракции (1-10 мкм), приблизительно на 30%, за счет крупной фракции, после восстановления доля средней фракции уменьшается, а мелкой и крупной увеличивается, что также говорит о протекании процесса восстановления (табл.1).

Таблица 1 – Фракционное распределение частиц по размерам ПТК и ПТК, модифицированного Cu (2+)

Наименование образца	Доля фракции (об.%)		
	< 1 мкм	1-10 мкм	> 10 мкм
ПТК	10	30	60
ПТК-Cu (2+)	10	39	51
МПТК-Cu	13	28	59

Для исследования трибохимического поведения порошков и трибологических свойств полученных на их основе 3%-ных масляных дисперсий использовалась установка «демонстратор трения», представляющая машину трения вращательного действия, включающая пару трения «обойма-ролик». Использование добавок порошков исследуемых систем приводит к значительному снижению площади пятна износа по сравнению с базовым ПТК. Восстановленный мПТК-Cu имеет наиболее низкую площадь износа по сравнению с другими образцами (табл.2), что согласуется с данными электронной микроскопии (рис. 2, 3).

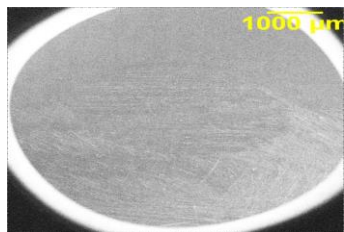


Рисунок 2 – Микрофотография образца мПТК-Си до испытания на трибоустановке

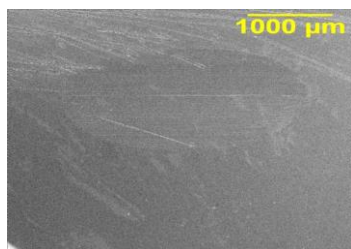


Рисунок 3 – Микрофотография мПТК-Си после испытания на трибоустановке

Таблица 2 – Износ исследуемых образцов

Образец	Износ, мм ²	Добавка
ПТК	7,14	И-20
ПТК-Си	6,83	И-20
мПТК-Си	6,55	И-20

Литература

1. Gorokhovskiy A. V., Escalante-García J.I., Sánchez-Monjarás T., Gutiérrez-Chavarría C.A. Synthesis of potassium polytitanate precursors by treatment of TiO₂ with molten mixtures of KNO₃ and KOH // Journal of the European Ceramic Society. – 2004. - № 24. - P. 3541–3546.
2. Кособудский И.Д., Гороховский А.В., Никитина Л.В. Синтез нанокмпозиционных никельсодержащих соединений на основе полтитаната калия // IX Международная научная конференция. – 2009. – С.427.
3. Третьяченко Е. В., Смирнова О. А., Никитюк Т. В., Викулова М. А., Ковалева Д. С. Взаимодействие наноразмерных полтитанатов калия с растворами солей переходных металлов // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т. 19, № 1. – С. 38–41.
4. Гоффман В.Г., Гороховский А.В., Горшков Н.В., Телегина О.С., Ковнев А.В., Орозалиев Э.Э., Слепцов В.В. Импедансная спектроскопия полимерного композита на основе базового полтитаната калия // Электрохимическая энергетика. - 2014. - Т. 14. № 3. - С. 141–148.
5. Головия В. А., Болотова Г.Т. Восстановительные свойства двуокиси титана и продукты ее разложения // ЖНХ. – 1961. - Т. 6, № 10. - С. 2254–2262.
6. Терская И.Н., Сальников Д.С., Макаров С.В., Яровая О.В., Лилин С.А. Химический метод синтеза стабильных наноразмерных водно-органических дисперсий меди // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2008. – Т. 44, № 5. - С. 503 - 505.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗОМ ТИТАНАТА КАЛИЯ ДЛЯ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

**Кондратьева П.Р., Доронина А.А., Завитаева Д.Д., Викулова М.А.,
Колоколова Е.В., Гоффман В.Г**

Саратовский государственный технический университет
имени Гарина Ю.А.

410054, Саратов, ул. Политехническая, 77

E-mail: kondrateva.polina.00@bk.ru

Были проведены исследования свойств композиционных материалов на основе полтитаната калия (ПТК), модифицированного $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Для этого были приготовлены порошки с различным содержанием соли. На основе полученных материалов были изготовлены макетные конденсаторы. Для исследования электрофизических свойств использовались методы импедансной спектроскопии и циклической вольтамперометрии, а также с использованием рентгенофазового анализа.

Синтез керамических материалов осуществлялся в два этапа. На первом этапе был синтезирован ПТК. Синтез ПТК проводился с использованием материалов-прекурсоров марки ЧДА. Полученную смесь нагревали до температуры 500°C в течение 1 часа. После чего погружали в ёмкость с водой и измеряли значения рН. Операцию промывания до значения рН раствора = 11,5.

Затем полученную массу сушили в сушильном шкафу при температуре 50°C в течение 5 часов и перетерали в ступке до порошкообразного состояния.

Второй этап заключался в модифицировании полученного чистого ПТК солью железа. Для этого приготовили раствор соли $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и раствор ПТК, определенной концентрации, которые затем перемешивали на магнитной мешалке в течение 3 часов.

Полученную смесь промывали 2 раза и сушили в сушильном шкафу при температуре 50°C до полного высыхания. Готовый порошок перетерали в ступке и отжигали в муфельной печи при температуре 900°C в течение 8 часов.

Сопоставление рентгенограмм исследуемых образцов позволило определить изменения в структуре, которые зависят от концентрации железа в составе образца (рис.1).

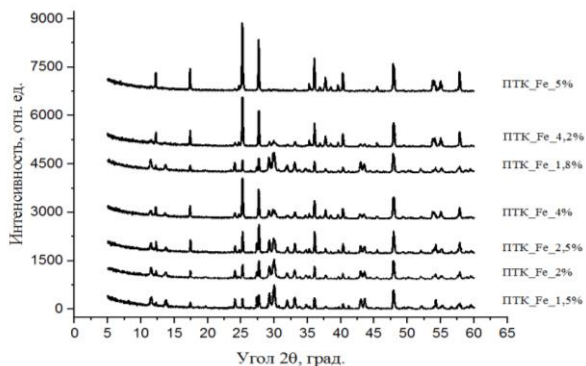


Рисунок 1 - Сопоставление рентгенограмм всех исследуемых образцов

С помощью значений, полученных импедансметром, удалось определить зависимости диэлектрической проницаемости от частоты, проводимости от частоты, тангенса угла потерь от частоты, сопротивление от частоты и зависимость мнимого сопротивления от реального сопротивления.

Электрофизические исследования полученных образцов ПТК, модифицированного железом, проводили на импедансметре-потенциостате Novocontrol. Циклические вольтамперные зависимости представлены на рис. 2.

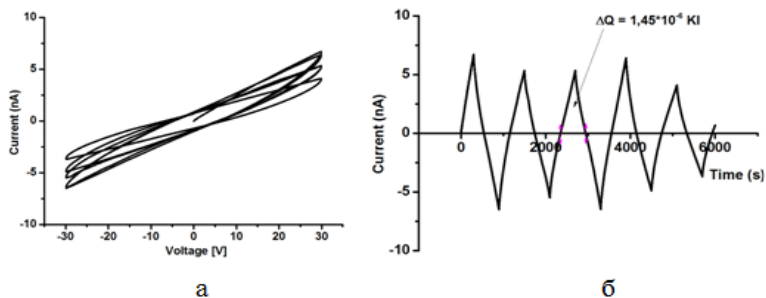


Рисунок 2– Циклическая вольтамперограмма (а) и зависимость тока от времени (б) конденсатора на основе керамики, модифицированной железом.

Интегрируя один цикл заряжения, находим количество заряда, полученного ячейкой за 1 цикл, который равен $1,45 \cdot 10^{-6}$ Кл и, учитывая

амплитуду зарядного напряжения 30 В, вычисляем ёмкость, которая равна 48 нФ. Удельное значение ёмкости, учитывая, что масса таблетки равна 0,3 г, равно 160 нФ/г. Тогда энергия конденсаторной ячейки, заряженной до 30 В, равна $7,3 \cdot 10^{-5}$ Дж/г. Однако такие конденсаторные ячейки были испытаны и при значительно больших напряжениях до 1000 В. Тогда энергия ячейки может быть равна 0,08 Дж/г.

**КООРДИНАЦИОННОЕ СОЕДИНЕНИЕ ЕВРОПИЯ(III)
НА ОСНОВЕ БИС(САЛИЦИЛОИЛ)ГИДРАЗОНА
4,4,10,10-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3,7,9-ТЕТРААЗОСПИРО[5.5]УНДЕКАН-2,8-
ДИОНА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

Коновалов Б.М., Сарнит Е.А., Нетребба Е.Е.

Институт биохимических технологий, экологии и фармации
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет
имени В.И. Вернадского»,
295007, г. Симферополь, пр. Вернадского, 4
E-mail: reprim@mail.ru

Биядерные координационные соединения могут обладать обменным взаимодействием между парамагнитными центральными атомами, проявляя при этом антиферромагнитные или ферромагнитные свойства [1]. Среди подобных комплексных соединений необходимо указать на биядерные комплексы меди(II) с диацилгидразонами 1,1,1-трифторпентадиона-2,4; установлено, что в зависимости от расстояния между парамагнитными центрами они катализируют реакцию окисления оксида углерода(II) [2]. Для синтеза подобных комплексов необходимы лиганды с высокой дентатностью, этому условию удовлетворяют диацилгидразоны на основе дикетонов и их аналогов [3]. В качестве такого дикетона в работе был использован представитель бициклических бисмочевин спирибициклоундеканового подкласса – 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дион.

Диацилгидразон, используемый в качестве лиганда, получен из гидразида салициловой кислоты и моногидрата 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона в среде водного этанола в присутствии уксусной кислоты как катализатора по следующей схеме (рис. 1), выход продукта реакции – 80%. Бис(салицилоил)гидразон (H_4L) представляет собой белое мелкокристаллическое вещество, малорастворимое в этаноле; соединение идентифицировано по данным элементного анализа и инфракрасной спектроскопии.

Комплекс европия(III) получен при взаимодействии спиртовой суспензии диацилгидразона со спиртовым раствором гексагидрата нитрата европия(III) в соотношении 3 : 2 (5%-ный избыток соли). Комплекс представляет собой мелкокристаллическое вещество светло-желтого цвета нерастворимое в воде, этаноле и хлороформе.

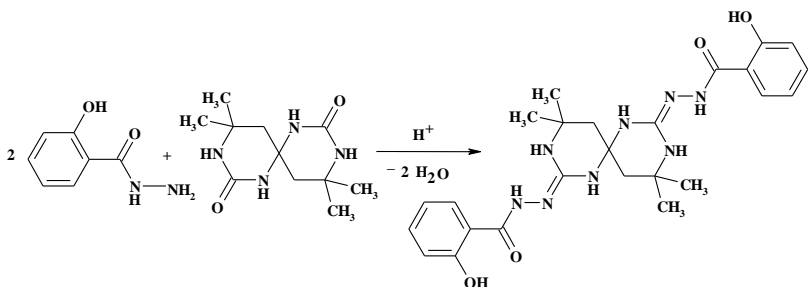


Рис. 1. Схема синтеза *бис*(салицилоил)гидразона
4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона.

Элементный анализ синтезированных соединений выполнен на элементном CHN-анализаторе «Euro EA Elemental Analyser» инфракрасные спектры поглощения зарегистрированы на ИК-Фурье спектрометре «Perkin Elmer»; термогравиметрические исследования комплекса проведены на дифференциальном термическом анализаторе «STA 6000» (приборная база кафедры общей химии Института биохимических технологий, экологии и фармации КФУ им. В.И. Вернадского, г. Симферополь).

По данным элементного анализа H_4L : найдено, %: C – 58,84; H – 6,11; N – 21,83; для $C_{25}H_{32}N_8O_4$ вычислено, %: C – 59,06; H – 6,30; N – 22,05.

ИК-спектр H_4L ($\bar{\nu}_{max}$, cm^{-1}): 3340 $\nu(OH)$; 3020 $\nu(NH)$; 2885 $\nu_{as}(CH_3)$; 2835 $\nu_s(CH_3)$; 3000–2900 (ш.) $\nu(C_{ap.-H})$; 2858 (ш.) $\nu(C_{ap.-C_{ap.}}$); 1675 («амид-I»); 1628 («амид-II»); 1460 $\nu(C-N)$; 1358 $\nu(C-O_{фен.})$; 1395; 1329; 1211 $\sigma(C_{ap.-C_{ap.}}$); 1377 $\sigma(C-OH)$; 1224 $\nu(C=N)$; 1175; 1130; 1020; 958 $\sigma(C_{ap.-H})$; 1065 $\nu(N-N)$; 935; 862; 832; 695 623 $\gamma(C_{ap.-H})$.

По данным элементного анализа $[Eu_2(H_2L)_3] \cdot 8H_2O$: найдено, %: C – 45,22; H – 5,16; N – 17,78; для $C_{75}H_{106}Eu_3N_{24}O_{20}$ вычислено, %: C – 45,78; H – 5,39; N – 17,09.

ИК-спектр комплекса $[Eu_2(H_2L)_3] \cdot 8H_2O$ ($\bar{\nu}_{max}$, cm^{-1}): 3174 $\nu(OH, H_2O)$; 3055 (ш.) $\nu(NH)$; 3000–2947 (ш.) $\nu(C_{ap.-H})$; 2887 $\nu_{as}(CH_3)$; 2834 $\nu_s(CH_3)$; 1676 ν («амид-I»); 1613 ν («амид-II»); 1455 $\nu(C-N)$; 1303 (ш.) $\nu(C-O)_{фен.}$; 1514; 1404; 1338; 1303; 1253 $\nu(C_{ap.-C_{ap.}}$); 1229 $\nu(C=N)$; 1160; 1153; 1034; $\sigma(C_{ap.-H})$; 1088 $\nu(N-N)$; 1012; 852; 743; 736; 666 $\gamma(C_{ap.-H})$.

Соединения европия(III) обладают узкополосной люминесценцией в видимой и УФ-области, но при возбуждении люминесценции при 395 и 465 нм для твёрдого образца синтезированного комплекса («Fluoromax-4»,

HORIBA Scientific) спектр люминесценции зафиксировать не удалось, что подтверждает наличие в составе комплекса кристаллизационных молекул воды: происходит «гашение люминесценции» [4].

На основании полученных данных комплексу европия(III) на основе *бис*(салицилоил)гидразона 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]-ундекан-2,8-диона можно приписать следующее строение (рис. 2):

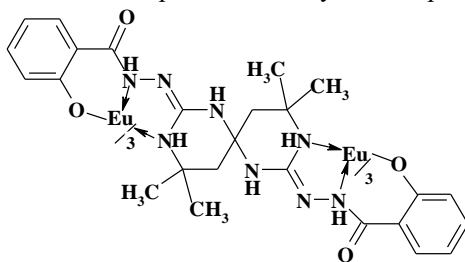


Рис. 2. Строение координационного узла комплекса $[Eu_2(H_2L)_3] \cdot 8H_2O$.

В комплексе соотношение металл : лиганд = 2 : 3, два катиона металла связаны мостиками из трех двукратно депротонированных форм диацилгидразона; координация осуществляется через феноксидный атом кислорода, атом азота фрагмента *бис*(салицилоил)гидразона и атом азота иминогруппы остатка дикетона, при этом образуются соответственно шестичленный и пятичленный хелатные циклы; диацилгидразон является двухосновным гексадентатным лигандом и выполняет мостиковую *бис*-хелатирующую функцию между двумя катионами европия(3+).

Литература

1. Kahn O. Zweikernkomplexe mit vorhersaqbaren maqnetischen Eiqenschaften / O. Kahn // Anqew. Chem. – 1985. – Bd. 97. – S. 837–853.
2. Каталитическая активность биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразонами трифторацетилацетона в реакции окисления CO / Л.П. Олексенко, В.Я. Зуб, В.Ф. Шульгин, И.В. Кузьмич, Е.Д. Мельникова // Укр. хим. журн. – 2005. – Т. 71, № 8. – С. 92–96.
3. Larin G.M. Weak long-range spin-spin exchange interactions in a copper(II) complex / G.M. Larin, V.F. Shul'gin, E.A. Sarnit // Mendeleev Commun. – 1999. – № 4. – P. 129–130.
4. Каткова М.А. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов / М.А. Каткова, А.Г. Витухновский, М.Н. Бочкарёв // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 12. – С. 1194–1214.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОДИФИКАЦИИ МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ВОЛНОВОДОВ С ПОЛОЙ СЕРДЦЕВИНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМИ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ

Кочергин Т.П., Пономарева Т.С., Горячева И.Ю.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: Taras1490@mail.ru

Аннотация

Реализованы подходы к модификации внутренней поверхности микроструктурированного стекла с поллой сердцевинной (ВП МС-ПС) полимерными и фотофлуоресцентным покрытиями для определения влияния покрытия на оптические свойства МС-ПС. Исследовано послойное нанесение на ВП МС-ПС катионного полимерного покрытия ПДДА со средней молекулярной массой (200 - 350 Да), и анионное фотофлуоресцентное покрытие - безкадмиевые квантовые точки (КТ) структуры $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$, люминесцирующие красным (625нм), оранжевым (606нм), желтым (570нм) и зеленым (556нм) цветом. Установлено, что с повышением числа биослоев ПДДА/КТ от 1 до 5 длинноволновый сдвиг спектра МС-ПС составляет: красные КТ 10 нм, оранжевые КТ 11 нм, желтые 7 нм, зелёные 8 нм относительно спектра пустого МС-ПС. В случае фотофлуоресцентного покрытия, КТ приводит к уменьшению длины волны максимума, при этом нанесения последующего слоя ПДДА – к ее увеличению.

Экспериментальная часть

В качестве полимерного покрытия использовали полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДДА) со средней молекулярной массой, а в качестве фотофлуоресцентного покрытия - безкадмиевые квантовые точки (КТ) структуры $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$, люминесцирующие красным (625нм), оранжевым (606нм), желтым (570нм) и зеленым (556нм) цветом. Люминесцентные ядра AgInS_2 были получены методом гидрофильного синтеза в воде по разработанной ранее в нашей группе методике и покрыты оболочкой ZnS , для получения более стабильных КТ и повышения квантового выхода люминесценции. С помощью метода гель-электрофореза было установлено, что образцы КТ структуры $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ имели отрицательный заряд. В результате экспериментов были получены прозрачные растворы люминесцентных наноструктур, не содержащие

осадка и крупных агломератов. Полученные образцы были исследованы методами спектрофотометрии и люминесценции. В таблице 1 приведены характеристики полученных фракций КТ. В последующих экспериментах использовали водные растворы КТ с оптической плотностью не более 0,2.

Таблица 1. Характеристики КТ используемых в работе

№ фракции	Размер, нм	Дзета-потенциал, мВ	Длина волны, нм	Время жизни, нс
1	7,05	-41,22	624	766
2	5,62	-53,41	606	693
3	3,82	-58,73	570	563
4	2,64	-60,51	556	512

Сначала, МС-ПС заполняли раствором ПДДА (конечная концентрация 2 мг/мл в 0,15 М NaCl), несущим положительный заряд (в то время как стекловолокно заряжено отрицательно). Раствор выдерживают внутри МС-ПС в течение 10 мин, после чего образец сливают. Молекулы ПДДА адсорбируются на внутренней поверхности благодаря кулоновскому взаимодействию с поверхностью стекла. Затем проводили промывку деионизированной водой дважды и наносили отрицательно заряженные КТ таким же способом. Процедуру повторяли для внесения желаемого количества бислоев ПДДА/КТ. Всего было подготовлено 4 образца с красными, оранжевыми, желтыми и зелеными КТ.

Результаты и обсуждения

Результаты измерения смещения спектров пропускания МС-ПС, вызванные нанесением покрытия с различным числом слоев ПДДА/КТ на основе $AgInS_2/ZnS$ представлены на рисунке 1.

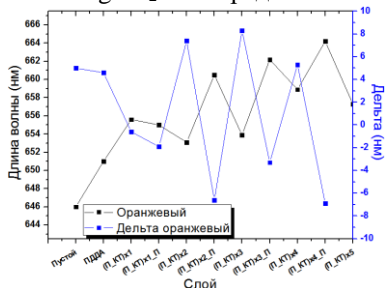


Рисунок 1. Положение (черный) и смещения (синий) спектра пропускания МС-ПС, вызванные нанесением покрытия с различным числом слоев ПДДА/КТ на основе $AgInS_2/ZnS$ с фотолюминесценцией оранжевого цвета.

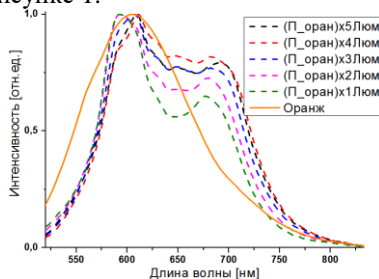


Рисунок 2. Спектры флуоресценции КТ оранжевого цвета в растворе и МС-ПС в зависимости от количества слоев.

Как видно из данных рисунка 1, наблюдается сдвиг максимума пропускания в длинноволновую область для всех использованных КТ. Нанесение слоя фотолюминесцирующих КТ приводит к уменьшению длины волны максимума, при этом нанесения последующего слоя ПДДА – к ее увеличению. Данные эффекты могут быть связаны с двумя группами причинами. Первая – это снижение толщины (измерение геометрии) полимерного слоя при внесении КТ, вероятно как результат электростатического взаимодействия. Вторая – эффекты полупроводниковых наночастиц, в том числе вклад их люминесценции. Спектры люминесценции образцов МС-ПС после нанесения КТ оранжевого цвета представлены на рис. 2. Из спектров люминесценции четко видно, что пропускание МС-ПС оказывает существенное влияние на изменение спектров флуоресценции КТ. Люминесценция красных КТ (625 нм) распределяется по двум полосам пропускания МС-ПС. По мере снижения длины волны максимума испускания флуоресценции – оранжевые (606 нм), желтые (570 нм) и зеленые (556 нм) КТ – снижается вклад длинноволновой полосы пропускания МС-ПС в общую люминесценцию. Полученные закономерности изменения люминесцентных свойств, требуют более детального исследования.

Заключение

Таким образом, проанализировано влияние полимерного и фотофлуоресцентного покрытия на оптические свойства МС-ПС. Установлено, что с повышением числа бислоев ПДДА/КТ от 1 до 5 длинноволновый сдвиг спектра МС-ПС составляет: красные КТ 10 нм, оранжевые 11 нм, желтые 7 нм, зелёные 8 нм относительно спектра пустого МС-ПС.

В случае фотофлуоресцентного покрытия, КТ приводит к уменьшению длины волны максимума, при этом нанесения последующего слоя ПДДА – к ее увеличению. Данные эффекты могут быть связаны с двумя группами причинами. Первая – это снижение толщины (измерение геометрии) полимерного слоя при внесении КТ, вероятно как результат электростатического взаимодействия. Вторая – эффекты полупроводниковых наночастиц, в том числе вклад их люминесценции.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований, программа «Аспиранты» (проект № 19-32-90126).

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА НКУСТ-1

Мартина Ю.В., Парийчук М.Ю., Копытин К.А., Онучак Л.А.

Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева

443086, г. Самара, Московское шоссе, д.34

E-mail: yulya.martina@yandex.ru

Металл-органические каркасные полимеры (МОКП) – новый класс пористых материалов, которые обладают большим разнообразием структур и геометрии каналов и пор. В настоящее время существует большое количество публикаций, которые посвящены исследованию структуры и использованию МОКП в хроматографии. Показано, что они обладают большим потенциалом для разделения различных углеводородов (например, *n*-алканов и их изомеров), ароматических структур (моно- и полиядерных соединений).

Целью работы являлось исследование сорбционных свойств металл-органического координационного полимера НКУСТ-1 (Cu) методом газовой хроматографии.

Структура НКУСТ-1 образована димерными звеньями меди, которые соединены молекулами бензол-1,3,5-трикарбоксилата. Этот МОКП имеет удельную поверхность в зависимости от метода синтеза в пределах от 1500 до 2000 м²/г. Он характеризуется наличием двух видов «больших» пор со средними диаметрами 14 Å и 11 Å и окнами с минимальным размером ≈ 6,5 Å, а также «маленькими» порами с затрудненным доступом размером ≈ 5 Å. Образец НКУСТ-1 для исследования был синтезирован сотрудниками межвузовского научно-исследовательского центра по теоретическому материаловедению (г. Самара, Самарский университет). Подтверждение структуры полученного образца проводили с помощью порошковой дифрактометрии.

Для газохроматографического изучения сорбционных свойств МОКП готовили микронасадочную колонку из кварцевого капилляра длиной 70 см и внутренним диаметром 0,53 мм. Перед заполнением капилляра НКУСТ-1 измельчали в агатовой ступке и фракционировали с помощью стандартных сит для хроматографии на вибрационной установке. Для предупреждения высокого пневмосопротивления микронасадочной

колонки использовали фракцию с размером частиц МОКП 70-80 мкм. После заполнения колонку кондиционировали в токе азота 30 мин при температуре 120 °С, затем 1 час при температуре 180 °С, а после этого при температуре 280 °С в течение 10 часов.

Газохроматографический эксперимент проводили на хроматографе Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором. В качестве газоносителя использовали азот. Экспериментально определяемой величиной являлся фактор удерживания, k . Расчет термодинамических характеристик сорбции проводили по уравнению:

$$\ln k = -\frac{\Delta\bar{U}}{RT} + \frac{\Delta S^*}{R},$$

где $-\Delta\bar{U}$ характеризует изменение внутренней энергии (теплоты сорбции), кДж/моль, а $-\Delta S^*$ представляет собой величину, пропорциональную стандартному изменению энтропии сорбции, Дж/(моль·К).

Изучение сорбционных свойств НКУСТ-1 проводили по отношению к парам органических соединений разных классов (н-алканы, изо-алканы, циклогексан, ароматические моноядерные соединения, хлорпроизводные метана, нитрометан и метанол), максимальные линейные размеры молекул которых изменяются в пределах от 2,8 Å до 10,6 Å.

Обнаружено, что наибольшие значения величины $|\Delta\bar{U}|$ у углеводородов наблюдаются для жестких молекул ксилолов ($\approx 55-60$ кДж/моль) с линейными размерами молекул (5,8-6,8 Å) близких к размеру окон в структуре МОКП, а для алканов нормального и изо-строения ряда C_5-C_8 , обладающих более длинными, но конформационно подвижными молекулами, теплота сорбции изменяется в пределах 35-52 кДж/моль. В гомологических рядах алканов и аренов с увеличением молекулярного объема отмечается рост величины $|\Delta\bar{U}|$, что связано с усилением дисперсионных взаимодействий со стенками полостей НКУСТ-1. В свою очередь, наибольшие значения изменения энтропии по абсолютному значению ($\approx 100-110$ Дж/(моль·К)) в случае углеводородов характерны для соединений, чьи молекулы имеют молекулярный объем от ≈ 135 Å (ксилолы) и выше (гептан, октан и их изомеры).

Максимальные значения факторов удерживания (следовательно, и констант сорбции) наблюдаются для полярных соединений с малыми линейными размерами (метанол, нитрометан), что указывает на существенный вклад диполь-дипольных взаимодействий «сорбат – сорбент» в их сорбцию. Для метанола отмечаются высокие значения

термодинамических характеристик сорбции ($-\Delta\bar{U} = 66,3$ кДж/моль и $-\Delta S^* = 109,5$ Дж/(моль·К)). Вместе с тем установлено, что из колонки с НКУСТ-1 трихлорметан и тетрахлорметан несмотря на малые компактные размеры их молекул элюируются только при повышенных температурах (выше 240°C). Возможно, что это связано с донорно-акцепторными взаимодействиями молекул этих соединений, содержащих несколько атомов хлора, с атомами, образующими малые пор НКУСТ-1.

Таким образом, выявленные особенности изменения термодинамических характеристик сорбции изученных соединений на НКУСТ-1 указывают на то, что в случае углеводородов основное влияние на сорбцию оказывает соответствие размеров молекул геометрическим размерам окон пор каркаса, тогда как для полярных соединений важным аспектом является характер специфических взаимодействий между молекулой сорбата и атомами каркаса.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ
в рамках научного проекта № 18-29-04010 мк.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ИОННОГО ОБМЕНА В СЛОИСТЫХ СТРУКТУРАХ

Махмудова Ч.А., Макарова А.Д., Викулова М.А., Архипова Н.В.,
Гоффман В.Г.

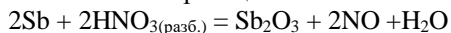
Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.

410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77

E-mail: chamalya@list.ru

В работе рассмотрен метод синтеза электродных материалов на основе оксида сурьмы Sb_2O_3 для возможного применения в натриевых или калиевых накопителях энергии. Состав синтезируемых материалов контролировался помощью рентгенофазового анализа.

Оксид сурьмы был синтезирован путем нагревания навески сурьмы с разбавленной азотной кислотой по реакции:



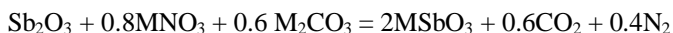
Концентрация кислоты – 50%, навеска оксида взята из расчета по уравнению реакции. $\rho(HNO_{3(\text{разб.})})=1,395\text{г/мл}$. После синтеза промывали полученный порошок водой до $pH=5$ и поместили на 1 час в сушильный шкаф при $t=60^\circ\text{C}$.

Структурное состояние и фазовый состав полученных образцов были исследованы методом рентгенодифракционного анализа при помощи дифрактометра ARL X'TRA. Идентификацию проводили с помощью программного обеспечения Crystallographic Search-Match Version 3.1.0.2. В с использованием библиотеки международной электронной базы дифракционных стандартов (выпускается компанией ICDD – International Center for Diffraction Data) – базы данных PDF-2 (Powder Diffraction File – 2).

Результаты и их обсуждение

При комнатных температурах оксид сурьмы Sb_2O_3 имеет кристаллическую структуру. На рентгеновских дифрактограммах присутствует совокупность рефлексов высокой интенсивности, относящиеся к кристаллической фазе α - Sb_2O_3 в модификации валентинит. Относится к ромбической сингонии, пространственная группа ***P csc***. Определены параметры ячейки $a = 4,91100 \text{ \AA}$, $b = 12,46400 \text{ \AA}$, $c = 5,42100 \text{ \AA}$, $Z = 4$. Плотность $5,84500 \text{ г/см}^3$.

Признаками протекания обмена являются изменение параметра решётки и изменение интенсивностей, особенно существенное в случае тяжелых атомов. Слоистые иониты, менее требовательны к размерам ионов, чем каркасные, т.к. слои могут раздвигаться на разные расстояния в зависимости от радиуса иона. Кроме того, в межслоевое пространство могут входить молекулы воды, аминов и т.п. Тем не менее, и здесь размер ионов и молекул очень важен. Это можно увидеть на примере изоструктурных NaSbO_3 и KSbO_3 типа ильменита. Их удобно получать по реакции:



Расчётные массы реагентов тщательно перетерли в ступке, спрессовали и поставили в фарфоровом тигле в печь, заранее разогретую до 600°C , выдержали один час, охладили и растерли в ступке. Полученные порошки были исследованы методом РФА.

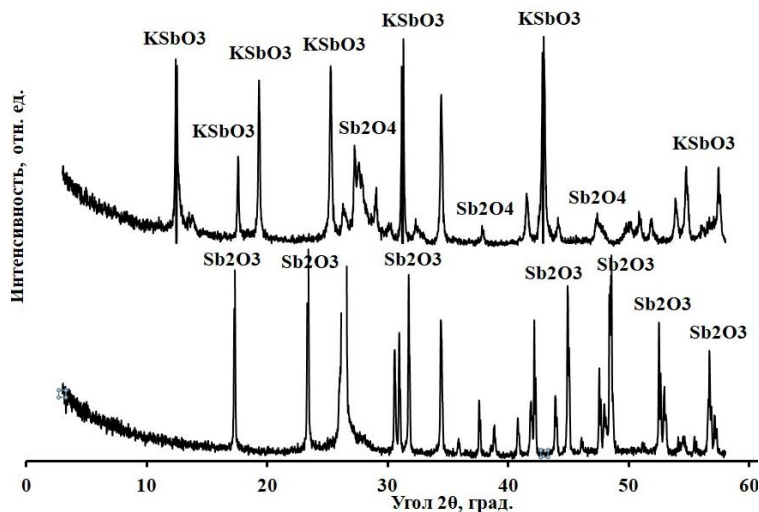


Рисунок 1 – Сравнение дифрактограмм порошка Sb_2O_3 и порошка, где ионы сурьмы были частично заменены на ионы калия

Продуктом прокаливания Sb_2O_3 при температуре выше 600°C является диоксид Sb_2O_4 (рис.1). На дифрактограмме для образца порошка Sb_2O_3 , где ионы сурьмы были частично заменены на ионы натрия наблюдали появление в фазовом составе так же оксида сурьмы(V) Sb_2O_5 .

Затем несколько грамм синтезированных порошков поместили в колбу, залили избытком раствора хлорида аммония и выдержали при постоянном перемешивании 2 часа. Осадки отфильтровали на воронке Бюхнера и промыли раствором аммиака, чтобы подавить возможный гидролиз, затем небольшим количеством спирта и дали высохнуть при комнатной температуре. Были отмечены существенные изменения на дифрактограммах, хотя произошел и не полный обмен. В фазовом составе наблюдаем появление оксида сурьмы(V) $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ (рис.2). Так же отмечен соответствующий переход цвета порошка из белого в светложелтый, что произошло, из-за проведения реакции в растворе.

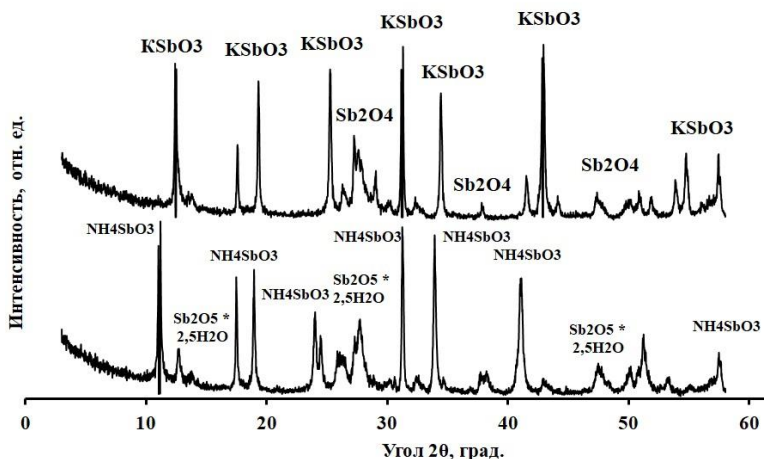


Рисунок 2– Дифрактограмма порошка KSB_2O_3 , где ионы калия были частично заменены на ионы аммония

В слоистых структурах ионный обмен влияет на межслоевое расстояние и мало изменяет параметры жёсткого слоя. В данном случае наблюдаем изменение гексагонального параметра c , которое легко обнаруживается по смещению рефлексов с большим индексом.

На основе результатов РФА можно сделать вывод, что возможно провести замену ионов сурьмы на ионы других металлов, путем нагревания с соответствующими солями металлов. Возможен и другой набор ионов, но желательно иметь в нем щелочные катионы, сильно отличающиеся по размеру (Li^+ , Na^+ , Cs^+), щелочной и щелочноземельный катион близкого размера (Na^+ и Ca^{2+} или K^+ и Ba^{2+}), чтобы увидеть

влияние заряда, а также ионы одного заряда и близкие по размеру, но сильно отличающиеся электронной структурой (Na^+ и Ag^+ или Sr^{2+} и Pb^{2+}). Авторы планируют продолжить настоящую работу в электрохимическом плане: исследовать импедансные спектры, определить числа переноса.

Литература

1. Белинская Ф.А. Неорганические ионообменные материалы на основе труднорастворимых соединений сурьмы (V) / Ф.А. Белинская, Э.А. Милицина // Успехи химии. – 1980. – Т. 49. Вып.10. – С. 1904-1936.
2. Бурмистров В.А. Изменение протонной структуры гидрата пента-оксида сурьмы при термоллизе и ионном обмене / В.А. Бурмистров, Д.Г. Клещев, В.Н. Конев, Р.Н. Плетнев // Журнал неорганической химии. – 1985. – Т. 30, № 8. – С. 1959-1963.
3. Дзисько В. А., Карнаухов А. П., Тарасова Д. В., Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосиб., 1978; Гидратированные оксиды элементов IV и V групп, М., 1986. В. И. Белый.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ГИДРАТНОЙ ФОРМЕ

Молокитина Н.С.^{1,2}, Плетнева К.А.^{1,3}, Кибкало А.А.^{1,3}, Драчук А.О.¹

¹Институт криосферы Земли ФИЦ ТюмНЦ СО РАН, Россия, Тюмень

²Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Россия, Казань

³Тюменский государственный университет, Россия, Тюмень

E-mail: klavdia1010@gmail.com

Газовые гидраты – это твердые клатратные, нестехиометрические соединения. Их высокая энергоемкость и глобальная экологическая значимость вызывают огромный интерес исследователей всего мира к этим соединениям и стимулируют разработку газогидратных технологий транспортировки, хранения и утилизации газа в твердом гидратном виде. Одними из основных направлений физико-химических исследований газовых гидратов являются изучение процессов образования/диссоциации гидратов природных газов при различных термобарических условиях, стабильности гидратов, а также влияния ингибиторов, промоторов и антиагломерирующих добавок [1,2]. Так, например, использование промоторов позволяет получать гидраты с большей скоростью и степенью конверсии воды в гидрат, что является решением одной из основных проблем, сдерживающих развитие газогидратных технологий транспортировки и хранения газа в гидратном виде. Транспортировка и хранение природного газа в гидратной форме считается самым чистым и наименее взрывоопасным методом среди существующих [3]. В последние несколько лет предпочтение отдается промоторам с улучшенными экологическими характеристиками, например, скоростью биологического разрушения в окружающей среде [4]. В связи с этим поливиниловый спирт (ПВС) привлекает внимание ученых не только в связи с тем, что его добавка приводит к увеличению скорости роста гидрата метана и степени конверсии воды в гидрат, но кроме того он является экологически безвредным, доступным, нетоксичным, биосовместимым и биodeградируемым [5].

Экспериментальные образцы для исследования кинетики гидратообразования метана представляли собой мелкодисперсный льдосодержащий порошок. Такие мелкодисперсные порошки готовились путем измельчения, предварительно замороженного и выдержанного при

температуре -14°C раствора ПВС, и высеивания фракция $80-140\ \mu\text{м}$ при температуре -20°C . Для получения исходных растворов использовался технический ПВС марки ВФ-14. Концентрация ПВС в растворах варьировалась от 1 до 12 мас%. Для изучения свойств исходных растворов ПВС использован метод ЯМР, реализованный при помощи импульсного релаксометра BrukerMinispecmq с резонансной частотой 20 МГц. В экспериментах реализована импульсная последовательность Карра-Парселла-Мейбум-Гилла для измерения ЯМР релаксационных характеристик. Для выявления влияния концентрации ПВС на поведение растворов в циклах замораживания/оттаивания осуществляли измерение времени поперечной релаксации T_2 и амплитуды сигнала A ($= \frac{1}{\sum_{i=1}^n A_i} \sum$,

мс рассчитывалось на основании измеренных T_2).

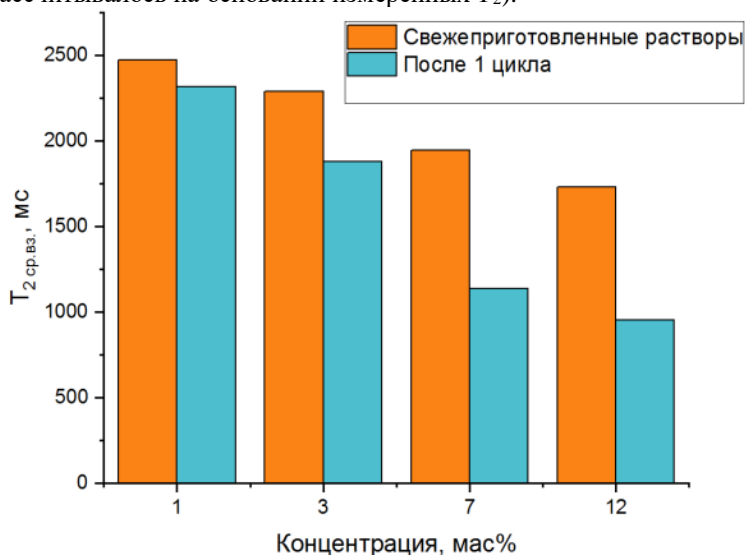


Рис. 1. Изменение T_2 (ср.вз.) образцов раствора тех. ПВС (3 мас%) в циклах замораживания/оттаивания.

Согласно данным на рисунке 1, видно, что увеличение концентрации ПВС в растворах приводит к снижению средне взвешенного времени релаксации после проведения цикла замораживания/оттаивания. Это объясняется увеличением вязкости исходных растворов после цикла

замораживания/оттаивания, что подтверждалось так же визуально. Для образцов с концентраций 1 и 3 мас% сокращение $T(2 \text{ ср.вз.})$ не превышало 20% от первоначального значения, в то время как для образцов с концентрацией 7 и 12 мас% $T(2 \text{ ср.вз.})$ сокращалось практически на 50%.

Образец измельченного замороженного раствора ПВС (содержание ПВС 3 и 7 мас%, фракция 80-140 мкм) массой 7 г помещался в реактор высокого давления объемом 60 см³ для формирования гидратов метана в статических условиях при постоянной температуре -1°C и начальном давлении 5МПа. При заданных условиях о начале образования гидрата судили по падению давления в реакторе. По уравнению состояния Пенга-Робинсона были рассчитаны значения степени конверсии воды в гидрат. Кроме того полученные данные были сопоставлены со степенью превращения воды в гидрат для молотого льда при идентичных условиях. Установлено, что увеличение концентрации раствора ПВС, приводит к снижению степени конверсии воды в гидрат (рис.2).

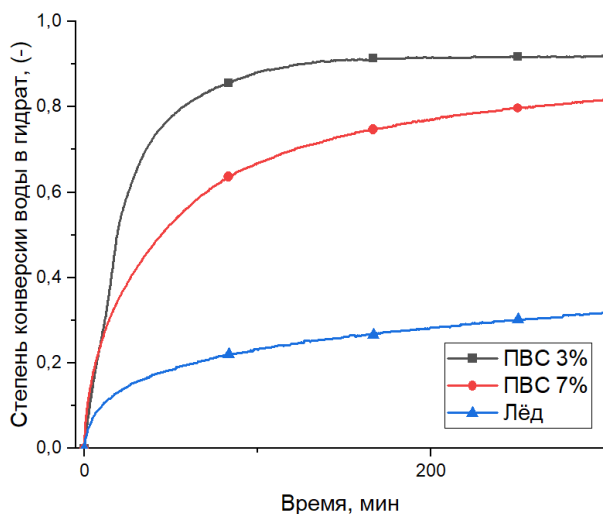


Рис. 2. Степень конверсии воды в гидрат метана в растворах ПВС.
Начальные условия: P = 5 МПа, T = -1 °С.

Это можно объяснить тем, что более вязкий раствор поливинилового спирта образует более плотную гетерогенную структуру, из-за чего гидрат образуется только на поверхности замороженных полимерных частиц.

Работа выполнена в лаборатории «Физико-химических исследований гидратов природных газов», созданной в целях реализации национального проекта «Наука и университеты».

Литература

1. Кузнецов Ф.А., Истомин В.А., Родионова Т.В. Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований // Рос. хим. ж. 2003. т. XLVII. №3. С. 5-18.
2. Vysniaukas A., Bishnoi P.R. A kinetic study of methane hydrate formation // Chemical Engineering Science. Vol. 38. No.7. Pp. 1061-1072.
3. Долгаев С.И., Квон В.Г., Истомин В.А., Герасимов Ю.А., Тройникова А.А. Сравнительные экономические характеристики гидратной транспортировки природного газа // Вести газовой науки №1, 2018. С. 100-116.
4. OSPAR Commission Decisions, Recommendations and other agreements – Update 2021, The OSPAR Acquis: Decisions, Recommendations & Agreements | OSPAR Commission. Дата последнего обращения 09.10.2021.
5. Фуфаева М.С. Реологические свойства наполненных криогелей / Фуфаева М.С., Манжай В.Н. // Химия нефти и газа: XI международная конференция, посвящённая 50-летию Института химии нефти СО РАН 28 сент. – 2 окт. 2020 г. – Томск, 2020. – 47 с.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИИ МЕЖДУ ПОЛИТИТАНАТОМ КАЛИЯ И ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Морозова Н.О., Гороховский А.В.

ФГБОУ ВО «СГТУ им. Гагарина Ю.А.»

г. Саратов, ул. Политехническая 77

E-mail: DLG2@yandex.ru

Ранее [1] нами было обнаружено, что реакция взаимодействия пероксида водорода с частицами полититаната калия (ПТК), сопровождается выделением кислорода, скорость образования которого, и объем, зависят от условий протекания реакции. Причем данная реакция происходит в несколько этапов, с образованием промежуточного продукта, который выступает в роли катализатора.

В указанной реакции полититанат калия выступает материалом-прекурсором формирующегося под действием H_2O_2 катализатора и активатора последующего разложения пероксида водорода. Как известно [2], ПТК имеет слоистую структуру, где слои сформированы и представлены титан-кислородными октаэдрами, а между слоями расположены ионы K^+ и H_3O^+ . Несмотря на достаточно высокую величину удельной поверхности порошков ПТК, часть этой поверхности – труднодоступна для соединений, растворенных в контактирующей с ними жидкой фазе, что придает процессу каталитического разложения H_2O_2 диффузионно-кинетический характер.

Для изучения влияния различных факторов на протекание реакции между пероксидом водорода и ПТК проводились исследования с использованием образцов полититаната калия, синтезированного с использованием сырьевых смесей, содержащих (масс.%): 30 TiO_2 (рутил, 30), KOH (30), KNO_3 (40).

Полититанат калия синтезировали в соответствии с методикой, представленной в работе [3] при $500^\circ C$ (2 ч). Полученный, таким образом, порошок ПТК отмывали дистиллированной водой до стабильного значения $pH = 11,5$. Полученную суспензию высушивали в сушильном шкафу при температуре 60° и подвергали дальнейшему измельчению в ступке.

В качестве факторов, влияющих на скорость протекания реакции и суммарный объем выделившегося кислорода, в ходе экспериментов исследовали количество порошка ПТК в реакционной смеси и концентрации водного раствора перекиси водорода. При этом, образцы

порошка ПТК смешивали с 35% водным раствором пероксида водорода двумя способами:

1. Варьирование массы ПТК при постоянном объеме 35% водного раствора H_2O_2 без разбавления водой (таблица 1).

2. Изменение объема воды (концентрации водного раствора перекиси водорода) при постоянном количестве ПТК и постоянном количестве H_2O_2 (таблица 2).

Таблица 1 – Данные о массе компонентов по 1 способу

Масса ПТК, г	Масса H_2O_2 , г
0,050	1,65
0,075	
0,100	
0,125	

Таблица 2 – Данные о массе компонентов по 2 способу

Масса ПТК, г	Масса H_2O_2 , г	Масса H_2O , г
0,05	0,578	0,975
		1,500
		2,000
		2,500

На рисунках 1 и 2 представлены экспериментальные данные по кинетике выделения кислорода по способу 1 (одинаковое количество 35% водного раствора H_2O_2 при варьировании количества ПТК) и способом 2 (изменение объема воды (концентрации водного раствора перекиси водорода) при постоянном количестве ПТК и постоянном количестве H_2O_2) соответственно.

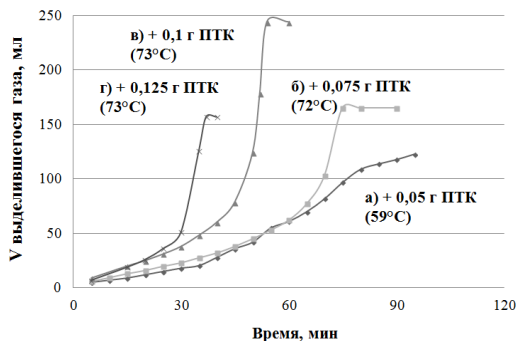


Рисунок 1 – Кинетика выделения кислорода при добавлении к 1,65 г 35% раствора H_2O_2 разного количества полититаната калия

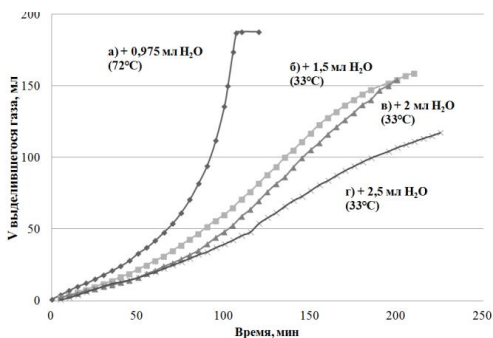


Рисунок 2 – Зависимость кинетики выделения кислорода при изменении количества воды в дисперсии, содержащей 0,05г ПТК (30-30-40) и 0,578 г чистой H_2O_2

Анализируя полученные экспериментальные данные для порошка ПТК (30-30-40), можно выделить следующие закономерности:

1) Кинетические кривые выделения кислорода во всех экспериментах имеют S-образный характер, свойственный для автокаталитических реакций.

2) Данный процесс сопровождается саморазогревом системы, что вызывает на постепенный переход от каталитического к термическому разложению H_2O_2 .

4) Увеличение количества ПТК в реакционной смеси приводит к сокращению времени полного разложения H_2O_2 , увеличению скорости нагрева системы и количества выделившегося кислорода.

5) Снижение концентрации H_2O_2 в водном растворе приводит к замедлению протекания реакции и снижению объема выделившегося кислорода.

Литература

1. Морозова Н.О., Сухорукова А.А. Особенности кинетики взаимодействия полититаната калия и пероксида водорода // Сборник: Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы Сборник материалов VIII Международной молодежной научной конференции. 2018. С. 325-330.
2. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A.V., Escalante-Garcia J.I. Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied TiO_2/K_2O molar ratio // J. Am. Ceram. Soc. 2008, Vol. 91, No 9, 3058-3065.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

Поздышева М.Ю., Попова М.А..

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: masha9619@mail.ru

Литий-ионные аккумуляторы – энергоёмкие, перезаряжаемые электрохимические системы. Данный тип аккумуляторов наиболее распространён в современной жизни, в большинстве своём из-за повсеместного использования в электронике: сотовых телефонах, цифровых фотоаппаратах, ноутбуках и так далее. Кроме этого, литиевые аккумуляторы ставят в электромобили.

В последнее время внимание получили катодные материалы с переходными металлами, такие как LiCoPO_4 , LiMnPO_4 , LiNiPO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ благодаря высокому напряжению, стабильной структуре и большой теоретической ёмкости.

Фосфат ванадия лития, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, принадлежащий к суперионным проводникам типа NASICON, обладает надёжной 3D - структурой, построенной на угловых тетраэдрах PO_4 и октаэдрах VO_6 , которые вмещают литий в непрерывную систему больших пустот и каналов, обеспечивая значительное преимущество с точки зрения ионной подвижности и удельной мощности. Материал может практически обеспечить теоретическую ёмкость, приближающуюся к $197 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ в пределах 3,6–4,7 В. Но также у материала есть и недостатки, такие как склонность к агрегации и низкая электронная проводимость. Для улучшения электрохимических свойств вводят углеродные добавки для создания проводящего покрытия, варьируют условия синтеза.

Для синтеза катодного материала $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ был использован твердофазный метод синтеза, с предварительной механической активацией в планетарной мельнице. В качестве прекурсоров были взяты Li_2CO_3 , V_2O_5 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, сажа и крахмал. В качестве восстановителя выступала сажа, а в качестве источника углеродного покрытия крахмал. Содержание углерода в покрытии задавалось изначально как 5 мас.%. Также была введена стадия дополнительной механической активации.

Были проведены электрохимические испытания, также сняты ИК-спектры, проведен рентгенофазовый анализ и определены размеры частиц.

Значение удельной емкости на первом цикле заряда-разряда составляет 110 мАч / г (рис. 1). Формы катодной и анодной кривых идентичны от цикла к циклу. На зарядно-разрядных кривых образуется платно вблизи потенциалов 3,6, 3,7 и 4,1 В и 3,5, 3,6 и 4,04 В (соответственно).

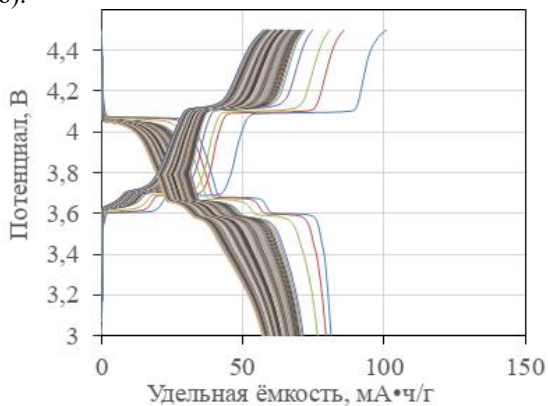


Рисунок 1 – Зарядно-разрядные кривые электрода на основе $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, с содержанием углерода 5 мас.% в 0,67 М LiClO_4 в ПК+ДМЭ, с дополнительной стадией механоактивации

На рисунке 2 представлены рентгенограмма исследуемого вещества по значению угла θ , можно судить о том, что полученное вещество — $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

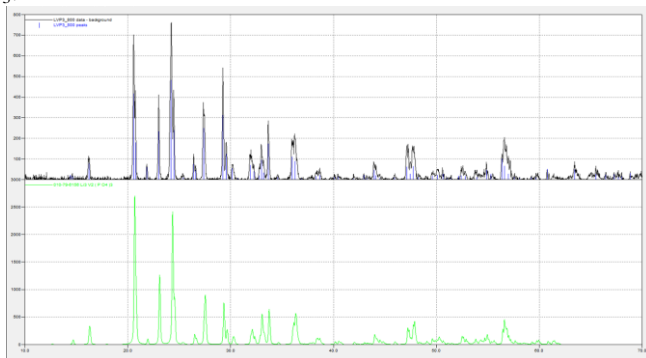


Рисунок 2 - Рентгенограмма образца $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

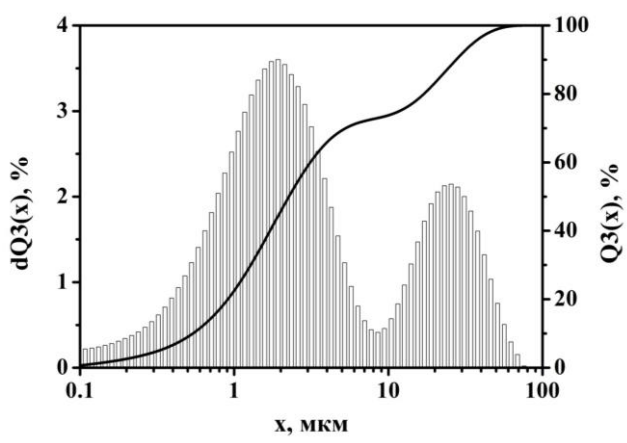


Рисунок 3. Анализ размера частиц

Объемную долю-50% занимают частицы с размером 1-10 мкм. 20% составляют частицы с размером до 1 мкм, 30% составляет размер частиц больше 10 мкм. Средний размер частиц составил 2,7 мкм.(рис 3.)

Катодный материал — $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)$, полученный твердофазным способом, обладает перспективными электрохимическими характеристиками. Значение удельной емкости составляет 110 мАч / г. Синтезированный микродисперсный порошок имеет хорошую адгезию с электродной подложкой, что увеличивает срок службы электрода, и устраняет дополнительные процессы на границе электрод/электролит.

Научный руководитель к.х.н, доцент Гамаюнова И.М.

СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ(III) С САЛИЦИЛИДЕНГИДРАЗОНАМИ (2-МЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛ-1-ИЛ)ЭТАНОВОЙ И (5,6-ДИМЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛ-1-ИЛ)ЭТАНОВОЙ КИСЛОТ

Селимова Э.Р., Сарнит Е.А., Баевский М.Ю.

Институт биохимических технологий, экологии и фармации
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет
имени В.И. Вернадского»,
295007, г. Симферополь, пр. Вернадского, 4
E-mail: selimova-2021@mail.ru

Производные бензимидазола вследствие структурной близости к пуринам обладают широким спектром биологической активности: противомикробные средства («Беномил», «Гельминдазол»); препараты для лечения заболеваний желудочно-кишечного тракта – ингибиторы «протонного насоса» («Дибазол», «Альбендазол», «Омепразол»); противоопухолевые препараты («Бисбензимидазол», антикоагулянты («Прадакса»); противовоспалительные препараты («Орафлекс», «Опрен»); антигипертензивные средства («Гипосард», «Атаканд», «Телпрес»); антидиабетические препараты («Флоризин») [1, 2]. Система колец молекулы бензимидазола выступает как подходящая матрица для синтеза производных по месту NH- и CH- и группировок (положения 1 и 2 имидазольного кольца молекулы бензимидазола соответственно): реакции алкилирования позволяют вводить различные заместители, что увеличивает денатность этих соединений как потенциальных лигандов и возможность их координации в различных таутомерных формах [3].

Элементный анализ синтезированных соединений выполнен на CHN-анализаторе «Euro EA Elemental Analyser»; инфракрасные (ИК) спектры поглощения зарегистрированы на ИК-Фурье спектрометре «Perkin Elmer»; термогравиметрические исследования выполнены на дифференциальном термическом анализаторе «СТА-6000» (приборная база кафедры общей и физической химии Таврической академии КФУ, г. Симферополь).

Синтез ацилгидразонов, используемых в дальнейшем в качестве лигандов, осуществлен конденсацией производных (бензимидазол-1-ил)ацетогидразида и салицилового альдегида, катализатор – уксусная кислота, растворитель – водный этанол (рис. 1).

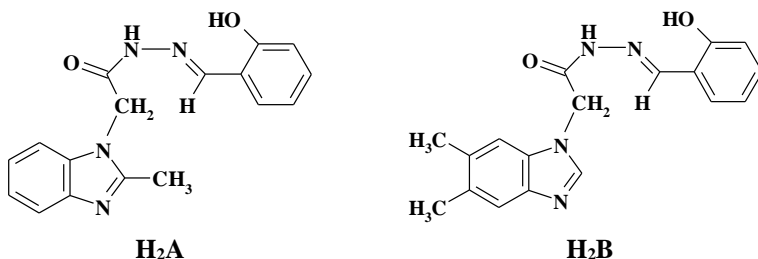


Рис. 1. Структура синтезированных салицилиденгидразонов.

Салицилиденгидразон на основе (2-метилбензимидазол-1-ил)-этановой кислоты (H₂A) представляет собой мелкокристаллическое вещество бежевого цвета; выход продукта составляет 82%. Соединение идентифицировано по данным спектроскопии ПМР: ¹H-ЯМР (400 МГц, DMSO-*d*₆): 3,0 с (3H, CH₃); 4,7 с (2H, CH₂-CO); 5,1 м (1H, CH-CH₃); 7,45 м (8H, CH_{аром.}); 7,5 с (3H, OH_{спирт.}, OH_{фенокс.}, NH); 8,5 с (1H, N=CH).

Салицилиденгидразон на основе (5,6-диметилбензимидазол-1-ил)этановой кислоты (H₂B) представляет собой аморфное вещество белого цвета; выход продукта – 92%. Соединение идентифицировано по данным спектроскопии ПМР: ¹H-ЯМР (400 МГц, DMSO-*d*₆): 2,35 д (6H, CH₃); 5,45 с (2H, CH₂-CO); 7-8 м (6H, CH_{аром.}); 8,33 с (1H, N=CH); 8,5 с (1H, N=CH_{цикл.}); 10,15 с (2H, OH_{фенокс.}, NH).

Координационные соединения синтезированы по следующей методике: к суспензии соответствующего салицилиденгидразона в водном этаноле добавлен спиртовый раствор гексагидрата нитрата европия(III) (5%-ный избыток соли металла), реакция проходила гомогенно, по истечении суток выпадал осадок, который отфильтровывали и сушили на воздухе, комплексы представляют собой мелкокристаллические вещества желтого цвета нерастворимые в воде, этаноле и хлороформе.

Согласно литературным данным соединения европия(III) обладают узкополосной люминесценцией, но при возбуждении люминесценции при 395 и 465 нм спектр для твердых образцов синтезированных комплексов зафиксировать не удалось, что обусловлено наличием в составе комплексов кристаллизационных молекул воды: наблюдается «гашение люминесценции».

Способ координации салицилиденгидразонов на основе производных (бензимидазол-1-ил)этановой кислоты определен по данным инфракрасной спектроскопии (табл. 1):

Основные полосы поглощения ($\bar{\nu}_{\text{max}}$, см⁻¹) в инфракрасных спектрах салицилиденгидразонов и комплексах европия(III) на их основе

Соединение	$\nu(\text{O}-\text{H})$	«Амид-I»	«Амид-II»	$\nu(\text{C}-\text{O}_{\text{фенокс.}})$
H ₂ A	3174; 3055	1678	1612	1283
[Eu(HA) ₃]·H ₂ O (1)	3197 (ш.)	1657	1608	1295
H ₂ B	3182; 3102	1682	1609	1293
[Eu(HB) ₃]·2H ₂ O (2)	3190–3000	1644	1610	1291

В результате работы синтезированы салицилиденгидразоны производных (бензимидазол-1-ил)этановой кислоты; показано, что стандартные методики синтеза применимы и к подобным производным бензимидазола; синтезированы и исследованы координационные соединения европия(III) с полученными салицилиденгидразонами.

По данным элементного анализа установлено, что комплексы отвечают соотношению металл : ацилгидразон = 1 : 3, сольватный состав комплексов установлен по данным термogravиметрического анализа. Способ координации органических лигандов определен по данным ИК спектроскопии: координация осуществляется через атом кислорода и атом азота гидразонного фрагмента с образованием пятичленного хелатного цикла, а также феноксидный атом кислорода карбонильного фрагмента с образованием шестичленного хелатного цикла. На рис. 3 приведено строение координационного узла синтезированных комплексов.

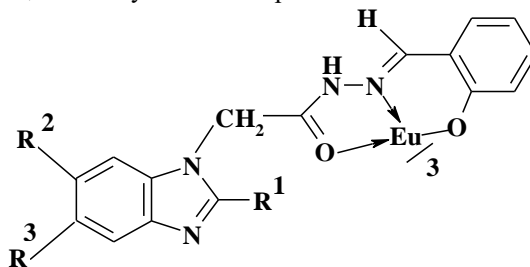


Рис. 3. Способ координации салицилиденгидразонов (H₂A: R¹ – CH₃, R^{2,3} – H; H₂B: R¹ – H, R^{2,3} – CH₃).

Литература

1. Машковский Д.М. Лекарственные средства / Д.М. Машковский; Изд. 16. – М.: Новая волна, 2020. – 1216 с.
2. Bansal Y. The therapeutic journey of benzimidazoles: A review / Y. Bansal, O. Silakari // Bioorganic & Medical Chemistry. – 2012. – Vol. 20, № 21. – P. 6208–6236.
3. Джоул Дж. Химия гетероциклических соединений / Дж. Джоул, К. Миллс; пер с англ. Ф.В. Зайцева, А.В. Карчава. – М.: Мир, 2004. – С. 625–630.

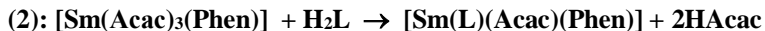
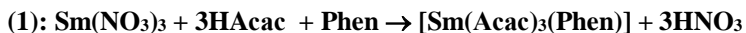
**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА
ГЕТЕРОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСА САМАРИЯ(III)
НА ОСНОВЕ N-ДОДЕЦИЛИМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ,
ПЕНТАНДИОНА-2,4 И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНА**

Шульга М.В., Сарнит Е.А., Мельникова Е.Д.

Институт биохимических технологий, экологии и фармации
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет
имени В.И. Вернадского»
295007, г. Симферополь, пр. Вернадского, 4
E-mail: mashashulga2@mail.ru

Координационные соединения лантанидов способны к фото- и электролюминесценции, обусловленной *f-f*-переходами между электронными уровнями центрального атома [1]. Для синтеза гетеролигандных комплексов кроме N-додецилиминодиуксусной кислоты использованы хелатообразующие лиганды: пентандион-2,4 и 1,10-фенантролин, выполняющий роль «фотоантенны» для передачи энергии излучения на орбитали центрального атома [2]. Молекула N-додецилиминодиуксусной кислоты имеет в своём составе достаточно «длинный» углеводородный радикал; показано, что подобные соединения можно использовать для получения плёнок Лэнгмюра-Блоджетт, которые используются в электронике в качестве сенсоров для регистрации сигналов [3].

Синтез координационных соединений осуществлен в два этапа: первый – получение гетеролигандного комплекса на основе 1,10-фенантролина (Phen), ацетилацетона (HAcac) и гексагидрата нитрата самария(III), растворитель – водный этанол (схема 1); второй этап – синтез с использованием промежуточного комплекса [Sm(Acac)₃(Phen)] и N-додецилиминодиуксусной кислоты (H₂L) в хлороформе (схема 2):



Элементный анализ комплексов выполнен на CHN-анализаторе «Euro EA Elemental Analyser» (кафедра общей и физической химии, Таврическая академия КФУ, г. Симферополь). По данным элементного анализа для [Sm(L)(Acac)(Phen)]: найдено, %: С – 54,32; Н – 6,38; N – 5,82; для C₃₃H₄₄N₃SmO₆ вычислено, %: С – 54,36; Н – 6,08; N – 5,76.

Термогравиметрические исследования комплексов проведены на дифференциальном термическом анализаторе «СТА 6000» (кафедра общей и физической химии Таврической академии КФУ, г. Симферополь) (табл. 1).

Таблица 1

Данные ДТА и ТГА синтезированного комплекса

Соединение	Интервал температур по кривой ДТА, °С	Экстремум по кривой ДТА, °С	Δm , % найдено/вычислено	Процесс
[Sm(L)(Acac)(Phen)]	180–260	240 (-)	6,0 / 6,5	– HAcac
	260–300	280 (+)	33,0 / 31,3	– 2CO ₂
	300–340	320 (-)	61,0 / 62,5	– Phen
	340–700	500 (+)	74,0 / –	выгорание органического остатка

Инфракрасные спектры поглощения (табл. 2) зарегистрированы на ИК-Фурье спектрометре «ООО Инфраспек» и ИК-Фурье спектрометре «Perkin Elmer» (кафедра общей и физической химии Таврической академии КФУ, г. Симферополь).

Таблица 2

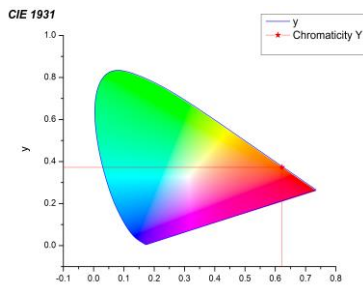
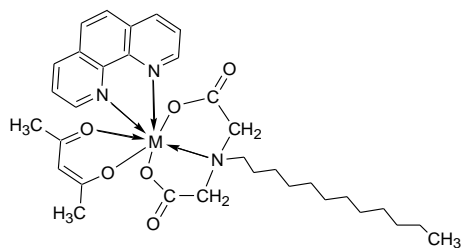
Данные ИК спектроскопии ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹) комплекса самария(III) с ацетилацетоном (HAcac), 1,10-фенантролином (Phen) и N-додецилиминодиуксусной кислотой (H₂L)

Тип колебания	H ₂ L	[Sm(L)(Acac)(Phen)]
$\nu(\text{OH})$	3020	–
$\nu(\text{C}=\text{O})_{(\text{C}=\text{COOH})}$	1703	–
$\nu(\text{COH})_{(\text{C}=\text{COOH})}$	1430	–
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1338	1326
$\nu(\text{C}-\text{O})_{(\text{C}=\text{COOH})}$	1293	–
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	–	1592
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	–	1292
$\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$	–	300
Основные полосы поглощения дополнительных хелатообразующих лигандов		
$\nu(\text{C}=\text{O})$	Acac ⁻	1634
$\nu(\text{C}-\text{O})$	Acac ⁻	1125
$\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{N})$	Phen	1430

На основании полученных данных синтезированным комплексам можно приписать следующее строение (рис. 1-а). Спектр возбуждения и

люминесценции синтезированного комплекса зарегистрирован с использованием спектрофлюориметра «Fluoromax-4» (HORIBA Scientific) с Хе-лампой (кафедра общей и физической химии, Таврическая академия КФУ, г. Симферополь).

На рис. 1-б приведена цветовая диаграмма, отражающая положение максимума люминесценции твёрдого образца синтезированного комплекса самария(III).



а) [Sm(L)(Acac)(Phen)].

б) $x = 0,62$; $y = 0,38$; $Q = 1,8\%$.

Рис. 1. Строение (а) и цветовая диаграмма люминесценции (б) твёрдого образца гетеролигандного комплекса самария(III).

В результате работы получен и исследован гетеролигандный комплекс самария(III) с N-додецилиминодиуксусной кислотой, ацетилацетоном и 1,10-фенантролином; показано, что соотношение металл : N-додецилиминодиуксусная кислота составляет 1 : 1.

По данным инфракрасной спектроскопии определён способ координации N-додецилиминодиуксусной кислоты, выполняющей роль тридентатного лиганда: координация осуществляется через монодентатно координированные карбоксилат-анионы и атом азота с образованием двух пятичленных хелатных циклов.

Литература

1. Latva M. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield / M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mukkala, J.C. Rodríguez-Ubis, J. Kankare // *J. Luminesc.* – 1997. – Vol. 75, № 2. – P. 149–169.
2. Каткова М.А. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов / М.А. Каткова, А.Г. Витухновский, М.Н. Бочкарёв // *Успехи химии.* – 2005. – Т. 74, № 12. – С. 1193–1215.
3. Чечель О.В. Использование пленок Лэнгмюра-Блоджетт в качестве регистрирующих слоев оптических носителей информации / О.В. Чечель, Е.Н. Николаев // *Успехи химии.* – 1990. – Т. 59, № 11. – С. 1888–1903.

Секция
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, БИОХИМИЯ И
БИОТЕХНОЛОГИЯ

КЕТО-ЕНОЛЬНАЯ ТАУТОМЕРИЯ В РЯДУ АРИЛМЕТИЛЕНБИС-4-ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛ-2*H*-ПИРАН-2-ОНОВ И ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С АЦЕТАТОМ МЕДИ(II)

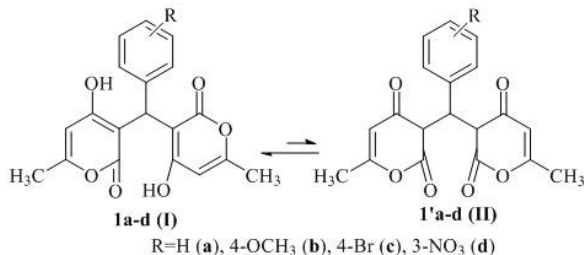
Арзамова Е.М., Каневская И.В., Федотова О.В.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, Астраханская, 83
E-mail: katerina285@yandex.ru

Органические комплексные соединения переходных металлов, имеющие в своем составе гетероциклические лиганды, в том числе включающие в координационную сферу 2*H*-пиран-2-оны, благодаря широкому спектру биологической активности широко представлены в фармакологии и медицине. Комплексы 2*H*-пиран-2-онов с такими металлами как железо(III), никель(II), кобальт(II), медь(II) проявляют антимикробную [1], противогрибковую, противоопухолевую активности [2].

Целью настоящей работы явилось установление возможности реализации таутомерных форм арилметиленис-4-гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-онами **1a-d**, в которых гетерофрагменты могут выступать в качестве лигандов при комплексообразовании с ацетатом меди(II).

Так, была записана серия ЯМР ¹H спектров соединений **1a-d**, в растворителях различной полярности: ДМСО-*d*₆, ацетон-*d*₆, CDCl₃, бензол-*d*₆. Установлено, что вне зависимости от полярности растворителя исследуемые соединения находятся в енольной форме по положению С-4.

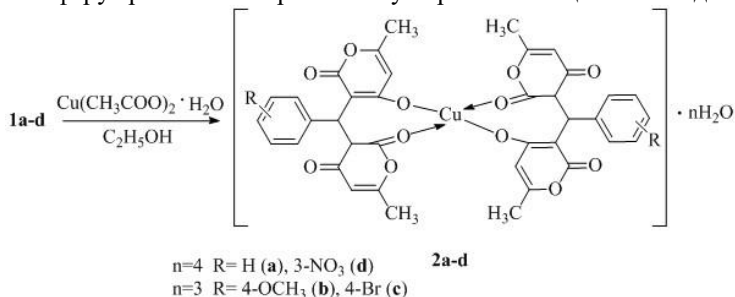


При использовании малополярных растворителей – бензола-*d*₆ и дейтерохлороформа наблюдалось расщепление сигналов винильных

протонов и протонов гидроксильных групп. При этом один из пиков, характеризующих гидроксигруппу, имел уширенный вид, а второй - более узкий, что позволило сделать предположение о наличии в рассматриваемых соединениях внутримолекулярных водородных связей между енольным протоном одного пиран-2-онового цикла и атомом кислорода лактонного карбонила второго гетерокольца.

Комплексы для субстратов **1a-d** получены нами впервые методом изменения лигандного окружения моногидрата ацетата меди(II) в этаноле.

Установлено, что при взаимодействии 3,3'-(фенилметилден)-, 3,3'-(4-метоксифенилметилден)-, 3,3'-(4-бромфенилметилден)-, 3,3'-(3-нитрофенилметилден)бис(4-гидрокси-6-метил-2H-пиран-2-онов) **1a-d** [3] с моногидратом ацетата меди(II) с учетом выясненного для них строения образуются бидентатные комплексные соединения **2a-d** с включением во внешнюю сферу трех или четырех молекул кристаллизационной воды.



На основании комплекса методов ИК-, ЯМР-, УФ- спектроскопии, термогравиметрического анализа установлено строение полученных комплексных соединений.

Литература

1. Jadhav S.M., Shelke V.A., Munde A.S., Shankarwar S.G., Patharkar V.R., Chondhekar T.K. *Journal of Coordination Chemistry*, 2010, 63(23), 4153-4164.
2. Patange V.N., Arbad B.R. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2011, 76(9), 1237-1246.
3. Страшилина И.В., Арязмова Е.М., Федотова О.В. *Журнал Органической Химии* 2018. 54(8), 1162-1167.

**ТРАНСАМИНАЗА D-АМИНОКИСЛОТ ИЗ
HALISCOMENOBACTER HYDROSSIS – ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ
БИОКАТАЛИЗАТОР СИНТЕЗА ПРИРОДНЫХ И НЕПРИРОДНЫХ
D-АМИНОКИСЛОТ**

Бакунова А.К., Ракитина Т.В., Бойко К.М., Безсуднова Е.Ю.

Институт биохимии им. А.Н. Баха, ФИЦ Биотехнологии РАН,
119071, г. Москва Ленинский проспект, д.33, стр.2
E-mail: albakunova@mail.ru

D-аминокислоты представляют интерес для фармацевтической, агрохимической и химической промышленности. Наиболее широкое применение D-аминокислоты находят в качестве прекурсоров различных фармацевтически активных веществ и агрохимикатов [1, 2]. Классический промышленный химический синтез неприродных оптически чистых α-аминокислот требует токсичных или дорогостоящих катализаторов [3, 4]. Применение микробной ферментации для получения неприродных в отличие от природных α-аминокислот до сих пор остается затруднительным [5]. В связи с чем, существует потребность в разработке биокаталитического процесса, являющимся недорогой, более эффективной и экологически безопасной альтернативой химическим катализаторам. Одними из наиболее перспективных ферментов для прямого получения оптически чистых природных и неприродных α-аминокислот являются трансаминазы [6].

Трансаминазы (ТА) – ключевые ферменты метаболизма аминокислот во всех организмах. По стереоспецифичности ТА делятся на трансаминазы D- и L-аминокислот. ТА D-аминокислот катализируют обратимый стереоселективный перенос аминогруппы с D-аминокислоты на кетокислоту с образованием новой D-аминокислоты и кетокислоты. Одной из главных характеристик ТА является их высокая стереоселективность, что делает их востребованными в биотехнологии в процессах стереоселективного аминирования органических соединений.

На сегодняшний день малое количество ТА D-аминокислот изучено и охарактеризовано. Нами была обнаружена новая трансаминازа D-аминокислот из бактерии *Haliscomenobacter hydrossis* (Halhy). Фермент был экспрессирован в клетках *Escherichia coli*, выделен и очищен хроматографическими методами. Мы провели определение температурного и рН оптимумов каталитической активности, детальное

исследование субстратной специфичности, энантиоселективности и стабильности рекомбинантной формы фермента, а также методом рентгеноструктурного анализа получили трёхмерную структуру Halhu с разрешением 2,0 Å.

Кинетическими методами было выявлено, что Halhu отличается высокой скоростью аминирования разнообразных кетокислот (Таблица 1). Мы оценили энантиомерный выход биокаталитического синтеза D-аминокислот в реакциях аминирования 4-метил-2-оксовалерата и фенилпирувата, в качестве аминодонора использовали D-глутамат. Для смещения неблагоприятного термодинамического равновесия, характерного для трансаминаз, в сторону целевых D-аминокислот применяли каскадный процесс с участием двух дополнительных ферментов, D-α-гидроксикетоглутаратдегидрогеназы и D-глюкозодегидрогеназы, позволяющих выводить побочный продукт трансаминазной реакции, α-кетоглутарат, из реакционной смеси. После инкубации в течение 20 часов был достигнут 96% выход целевых продуктов с энантиомерным избытком D-изомера, превышающим 99,4%.

Таблица 1. Удельные активности Halhu в реакциях аминирования ряда α-кетокислот D-глутаматом в 50 мМ калий фосфатном буфере, pH 8, 40 °C.

α-кетокислота	Удельная активность, мкмоль/мин/мг
пируват	74 ± 2
α-кетоглутарат	50 ± 3 (реакция с D-аланином)
2-оксобутират	42 ± 2
2-оксовалерат	15,0 ± 0,4
2-оксогексаноат	0,32 ± 0,01
3-метил-2-оксовалерат	0,085 ± 0,004
4-метил-2-оксовалерат	0,220 ± 0,007
фенилпируват	1,88 ± 0,02

В промышленных биокаталитических процессах требуется применение высоких температур для борьбы с бактериальным заражением, а также присутствие в реакционной смеси смешивающихся с водой органических растворителей для повышения растворимости, как субстратов, так и продуктов реакций. Мы провели анализ стабильности Halhu в его температурном оптимуме (40 °C), при 50 °C и в присутствии 20 об% диметилсульфоксида (DMSO) при 40 °C (Рисунок 1).

Полученные результаты позволяют рассматривать трансминазу из *H. hydrossis* как потенциальный биокатализатор синтеза природных и неприродных D-аминокислот: фермент эффективен в реакциях аминирования разных α -кетокислот, ферментативное аминирование стереоселективно, фермент стабилен и активен при 40-50 °C как в водных растворах, так и в водно-органических средах.

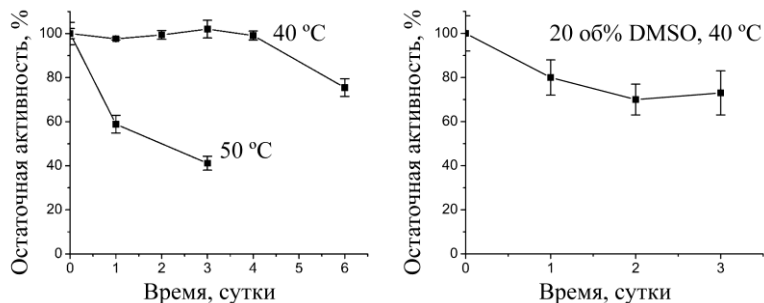


Рисунок 1. Остаточная активность Nalhu после инкубации в 50 мМ калий фосфатном буфере, pH 8, при 40 °C, 50 °C и в присутствии 20 об% DMSO при 40 °C.

Работа поддержана грантом РФФИ № 19-14-00164.

Литература

1. Grishin, D.V.; Zhdanov, D.D.; Pokrovskaya, M.V.; Sokolov, N.N. D-amino acids in nature, agriculture and biomedicine. *All Life* 2020, 13, 11–22.
2. Gao, X.; Ma, Q.; Zhu, H. Distribution, industrial applications, and enzymatic synthesis of d-amino acids. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2015, 99, 3341–3349.
3. Park, E.-S., Dong, J.-Y. & Shin, J.-S. Biocatalytic asymmetric synthesis of unnatural amino acids through the cascade transfer of amino groups from primary amines onto keto acids. *ChemCatChem* 5, 3538–3542.
4. Larionov, V. A. et al. A general synthesis of unnatural α -amino acids by iron-catalysed olefin-olefin coupling via generated radicals. *Org. Chem. Front.* 6, 1094–1099.
5. Leuchtenberger, W.; Huthmacher, K.; Drauz, K. Biotechnological production of amino acids and derivatives: current status and prospects. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2005, 69, 1–8.
6. Zhou, H.; Meng, L.; Yin, X.; Liu, Y.; Xu, G.; Wu, J.; Wu, M.; Yang, L. Artificial biocatalytic cascade with three enzymes in one pot for asymmetric synthesis of chiral unnatural amino acids. *Eur. J. Org. Chem.* 2019, 2019, 6470–6477.

ИЛИДЕНМАЛОНИТРИЛЫ В ТРЁХКОМПОНЕНТНОМ СИНТЕЗЕ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Борисова С.В., Абдулаева С. Ч., Кочуков А.С., Сорокин В.В.

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

Исследования эффективных синтетических подходов к получению спирогетероциклических структур индольной системы является актуальной задачей современного органического синтеза, так как подобные структуры входят в состав многих биологически активных соединений соединений^{1,2}.

В арсенале согласованных процессов для этой цели могут использоваться реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения азометин-илидов, полученных конденсацией изатина и N-нуклеофилов, способных реагировать с выбранными диполярофилами в момент получения, что предполагает уменьшение времени получения и очистки целевого продукта, расхода растворителя и реагентов^{3,4}.

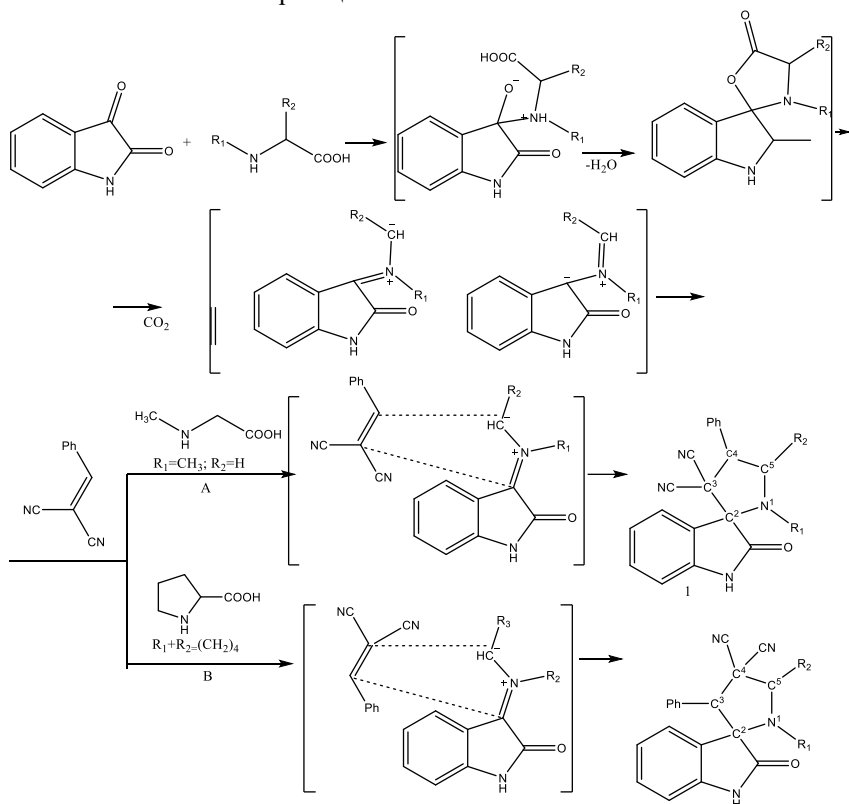
Синтез новых азотсодержащих гетероциклопирролидинового **1** и пирролизидинового **2** рядов посредством реакции согласованного 1,3-диполярного циклоприсоединения осуществлен на основе реакции различных нестабилизированных азометин-илидов, полученных конденсацией изатина и α -аминоксилот *insitu*, и изатилиденмалонитрилов, ранее не использованных в качестве диполярофилов.

Как известно, взаимодействие изатина с аминокислотой происходит через стадии образования иминиевых солей, способных легко терять протон и переходить в бетаины, находящиеся в равновесии с оксазолидин-5-онами, переходящими в азометин-илиды посредством декарбоксации.

В ходе циклоприсоединения теоретически возможно образование двух региоизомеров по пути А и В, различающихся заместителями в 3 и 4 положении пирролидинового (пирролизидинового) кольца.

Результаты анализа спектров ЯМР ¹H, ¹³C, а также двумерных корреляционных спектров HMBC иHSQC показывают, что при использовании саркозина образуется серия продуктов по пути А, а в случае спролинном – по пути В, что может быть объяснено стерическим отталкиванием пролинового фрагмента диполя и фенильного фрагмента

диполярофила. Региоселективность реакции свидетельствуют в пользу согласованного механизма реакции.



Литература

1. Tumskiy R.S., Burygin G. L., Anis'kov A.A., Klochkova I. N. Synthesis of novel spirooxindole-pyrrolidines and evaluation of their cytotoxic activity // *Pharmacological Reports*. – 2019. – Vol. 71. – P. 357–360.
2. Pavlovska T.L., Redkin R.G., Lipson V.V., Atamanuk D.V. Molecular diversity of spirooxindoles. Synthesis and biological activity. // *Mol Divers* 2016- Vol. 20.-P.299-303.
3. Martina K, Tagliapietra S, Veselov V.V., Cravotto G. Green Protocols in Heterocycle Syntheses via 1,3-Dipolar Cycloadditions // *Front. Chem/ - 2019- Vol.7. P. 95-100.*
4. Santos M.Recent advances in the synthesis of biologically active spirooxindoles//*Tetrahedron* 2014. -Vol. 70.- P. 9735.

2-АМИНО-5-МЕРКАПТО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛ В СИНТЕЗЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ТИАДИАЗОЛОХИНАЗОЛИНОВ

Василькова Н.О., Коненкова М.В., Чернышова К.А.

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

Конденсированные гетероциклические системы постоянно привлекают внимание химиков и фармакологов. В последние годы среди конденсированных пиримидинов и его производных выявлена различная биологическая активность. Так, тиазолопиримидины и тиадиазолопиримидины могут быть использованы в качестве сильнодействующего и селективного противоопухолевого препарата, противовоспалительного, антигипертензивного, антимикробного, противовирусного, антиоксидантного, анальгетического средства, ингибитора цитомегаловируса человека, ингибитора TRPV1, анти-HSV-1 и другие виды активности [1-3].

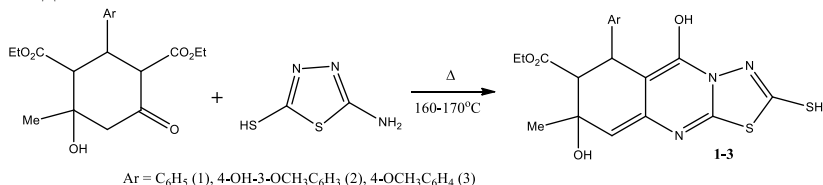
Кроме фармакологической активности соединения на основе данных гетероциклов являются перспективными пигментами, красителями, используются в производстве солнечных батарей и молекулярных переключателей.

В настоящее время для построения азолопиримидинового и хиназолинового фрагмента широко используются двух- и трехкомпонентной конденсации в различных условиях. В качестве исходных веществ при этом используются карбонильные компоненты (халконы, ароматические альдегиды, кетоны), аминазолы (например, замещенные) аминотиадиазолы), пиримидинтионы и т.д.

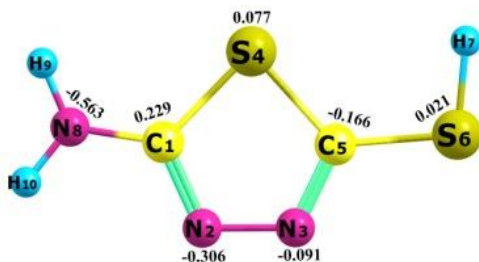
Синтез новых представителей ряда тиадиазолохиназолинов является актуальным направлением в химии гетероциклических соединений, так как в литературе описано мало примеров использования 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазола в реакциях конденсации и полученные на их основе гетероциклы, а наличие функциональных групп в составе соединения позволит модифицировать тиадиазолохиназолиновый цикл. Особенностью выбранного аминирующего агента является наличие двух экзоциклических нуклеофильных центра (N- и S-нуклеофил), что позволит получать различные продукты конденсации.

Ранее в подобной двухкомпонентной конденсации использовался 2-амино-1,3-тиазола, реакция протекала 20 ч в среде этанола и привела к низкому выходу целевого продукта (~ 15%) вследствие сильного осмоления реакционной среды [4].

Замена аминирующего реагента на 5-меркапто-1,3,4-тиадиазол-2-амин позволила провести реакцию при сплавлении эквимольного соотношения реагирующих веществ при температуре 160-170°C, при этом средний выход составил 30 %.



Как отмечалось ранее, 5-меркапто-1,3,4-тиадиазол-2-амин имеет два экзоциклических нуклеофильных центра, следовательно, можно ожидать получения N- либо S-гетероциклизации в реакциях нуклеофильного замещения. произведен расчёт остаточных зарядом молекулы с помощью программного комплекса МОРАС с визуализацией данных в графическом редакторе ChemCraft.



Оптимизация геометрии 2-амино-5-меркапто-1,3,5-тиадиазола квантово-химическим методом PM7 показала, что потенциальным нуклеофильным центром в реакции является атом азота NH-группы, где величина отрицательного заряда выше, чем у серы в SH-группе.

Состав полученного соединения установлен с помощью элементного анализа, а строение с помощью ИК-спектроскопии.

В ИК-спектре полученных соединений **1-3** присутствуют полосы валентных колебаний групп: 1555 см⁻¹(C=N), 1612 см⁻¹ (C=O), 2767 см⁻¹ (SH), 2891-2939 см⁻¹ (CH₂CH₂), 3131 см⁻¹ (C_{Ar}-H), 3346 см⁻¹ (C_{Ar}-OH), что подтверждает строение полученного продукта.

Схему реакции можно представить как первоначальное нуклеофильное замещение аминогруппы меркаптотиадиазоламина с образованием

аминола, нуклеофильную атаку эндоциклического азота гетероцикла по карбонильному атому углерода сложноэфирной группы, дальнейшую циклизацию и енолизацию. Исходя из полученных продуктов, можно исключить S-нуклеофильное замещения (что согласуется с расчетными данными), так как в результате реакции должны была получиться продукты иного строения.

Литература

1. Wippich P., Gutschow M., Leistner S. // *Synthesis*. -2000. -№ 5. -P. 714-720.
2. Andrews B., Komathi K., Mohan S. // *Journal of Chemical Science*. Vol. 129. No. 3. P. 335–341.
3. El-Sayed N. S., El-Bendary E. R., El-Ashry S. M., El-Kerdawy M. M. // *European Journal of Medicinal Chemistry*. -2011. –N 46. P. 3714-3720.
4. Васильева Е.С., Дубинина К.А., Василькова Н.О., Кривенько А.П. // Межвуз. сб. науч.тр. XII Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии», Саратов. 2017. С.41-43.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3Н-ФУРАН-2-ОНОВ С 1,2-ЦИКЛОГЕКСАНДИАМИНОМ

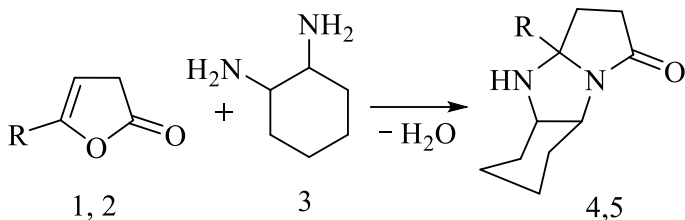
Демешко И.А., Амальчиева О.А., Гринёв В.С.

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

Ранее 3Н-фуран-2-оны подробно изучены в реакциях конденсации, с альдегидами и кетонами ароматических рядов. Взаимодействие с N-содержащими соединениями изучено на примере моно- и бинуклеофильных реагентов ароматического ряда, гидразина [1-5]. До настоящего времени открытым оставался вопрос изучения химического поведения 3Н-фуран-2-онов в реакциях с 1,2-бинуклеофильными реагентами алифатического ряда.

Изучено взаимодействие 3Н-фуран-2-онов с 1,2-бинуклеофильным реагентом алициклического ряда – 1,2-циклогександиамином(3).

Реакцию фуран-2-онов (1, 2) с 1,2-циклогександиамином осуществляли при мольном соотношении реагентов 1:1, кипячением в толуоле или бензоле с азеотропной отгонкой выделяющейся воды.



1,3 R= C₆H₅;

4,5 R= 4-CH₃C₆H₄

При использовании в качестве субстратов фуран-2-онов были получены продукты, охарактеризованные по данным элементного анализа ИК и ЯМР¹H спектроскопии как 3a-R-декагидро-4H-бензо[d]пирроло[1,2-a]имидазол-1-оны (4, 5).

В ИК спектрах продуктов (**4**, **5**) присутствуют полосы поглощения карбонильной группы лактамов в области 1710-1700 см^{-1} , вторичной аминогруппы в области 3300 см^{-1} и циклогексанового кольца в области 2920-2800 см^{-1} .

В спектрах ЯМР ^1H соединений (**4**, **5**) отмечены мультиплеты протонов при атомах углерода в положениях C(3) и C(2) при 2.30-2.60 м.д. (м, 2H) и 2.55-2.85 м.д. (м, 2H) соответственно, протоны метиленовых групп C(8a) и C(5a) имидазолидинового кольца проявляются при 2.22-2.45 м.д. (м., 2H) и 2.00-2.25 м.д. (м, 2H). Протон при атоме азота отмечен при 4.10-4.25 м.д. (с, 1H).

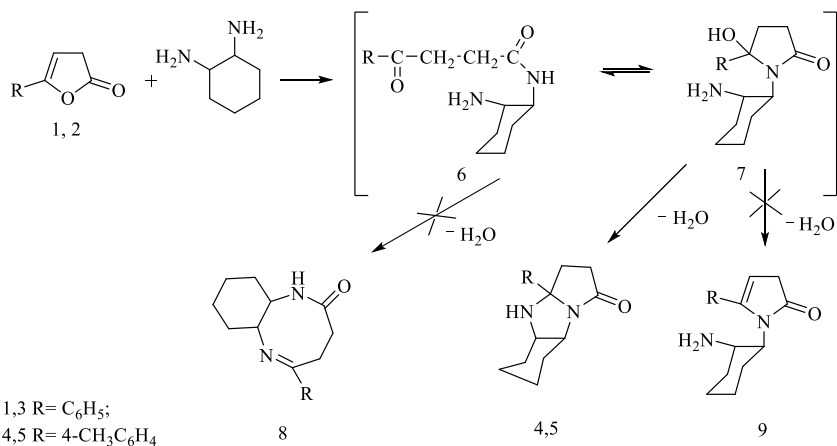


Схема образования продуктов **4**, **5**:

Аммонолизфуранонового цикла протекает с первоначальным образованием амида (**6**), существующего в таутомерном равновесии с пирролидоном (**7**). Циклодегидратация амида (**6**) проходит с образованием бициклических структур (**4**, **5**), при этом не исключалась возможность образования N-замещенного-3H-пиррол-2-она (**9**), также рассматривалась возможность образования продукта атаки второй группы амида (**6**) на атом углерода карбонильной группы – бициклического азепинона (**8**).

Однако данные ИК и ЯМР ^1H спектроскопии целевых соединений (**4**, **5**) позволяют сделать вывод, что реакция не останавливается на стадии нециклического продукта, а происходит гетероциклизация с образованием бициклических структур. В ИК спектрах продуктов

отсутствует полоса поглощения кетонной карбонильной группы, что позволяет исключить выделение амида (6). В ЯМР ^1H спектрах отсутствуют сигналы винильных протонов, что исключает образование пиррол-2-она (9).

Литература

1. Амальчиева О.А., Егорова А.Ю. Взаимодействие 3Н-фуран-2-онов с 1,2-бинуклеофилами// Журнал органической химии. 2006.т 42, вып.9. С. 1358-1361.
2. Амальчиева О.А., Егорова А.Ю. Реакции 5-арил-3Н-фуран-2-онов с нуклеофильными реагентами//Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения .2003.№ 3. С.44.
3. Амальчиева О.А., Чадина В.В., Камнева И.Е., Егорова А.Ю. Реакции 3Н-фуран-2-онов и их производных с тиосемикарбазидом// Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2003.т.5,№ 2. С.55-56.
4. Тимофеева З.Ю., Амальчиева О.А., Егорова А.Ю. Взаимодействие продуктов конденсации Михаэля с фенилгидразином//Актуальные проблемы современной науки: Тез.докл. III Междунар.конф. молодых ученых и студентов.-Самара .2002. С.82.
5. Подольская И.А., Кутаева О.А.(Амальчиева О.А.), Егорова А.Ю. Взаимодействие 3Н-фуран-2-онов и их производных с бинуклеофилами // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тез. док. Всероссийской конф. молодых ученых. Саратов. 2001. С.132.

НЕОБЫЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-АМИНО-2-АРОИЛТИЕНО[2,3-*b*]ПИРИДИНОВ

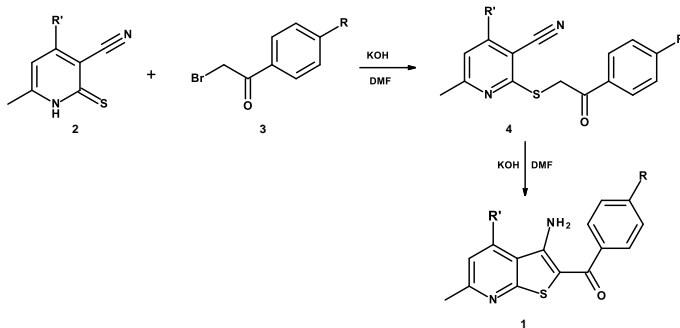
Залетаев В.А., Муленко Д.В., Сениякин В.В.,
Василин В.К., Строганова Т.А.

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»
350072, г. Краснодар, ул. Московская, д.2
E-mail: orgsensei@mail.ru

В КубГТУ на протяжении многих лет ведутся исследования по использованию 2-замещенных 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридинов для получения новых конденсированных гетероциклических систем [1,2].

В этой работе в качестве объекта исследований нами выбраны 2-ароил-3-аминотиено[2,3-*b*]пиридины **1**, которые получены в результате взаимодействия тиона **2** с фенацилбромидами **3** в ДМФА в присутствии водного раствора гидроксида калия. Реакция включает в себя стадии S-алкилирования тиона и внутримолекулярную циклизацию продукта S-алкилирования по типу циклизации Циглера-Торпа, приводящую к формированию тиофенового кольца [3]. Последовательность превращений приведена на Схеме 1.

Схема 1



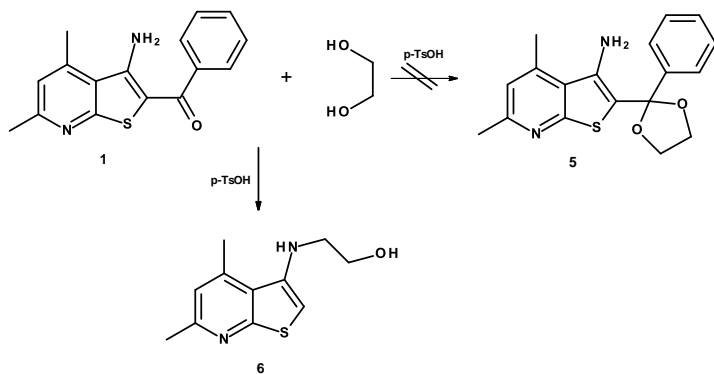
R = H, Me, *i*-Pr
R' = Me, MeOCH₂

В рамках проводимых нами работ по изучению возможности использования различных производных 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридина в качестве исходных для построения полиядерных гетероциклических систем нами была поставлена задача получения производных 3-

аминотиенопиридина с защищенной кетонной группой. Одним из возможных вариантов сохранения кетонной группы является ее трансформация в кеталь.

Для реализации этой задачи предполагалось использовать реакцию аминокетонов **1** с этиленгликолем. Как показали проведенные эксперименты, при кипячении реагентов в бензоле или толуоле в присутствии кислотного катализатора (*p*-TsOH, ионообменных смол Amberlyst 15 и КУ-2) образования продукта не наблюдалось. Вероятно, из-за низкой реакционной способности кетонной группы в аминокетонах **1** требовались более жесткие условия проведения процесса. В связи с этим была предпринята попытка получения кетала непосредственно при кипячении кетона **1** в этиленгликоле в присутствии *p*-TsOH (Схема 2).

Схема 2

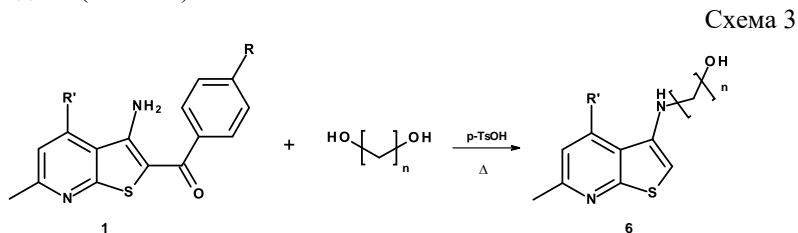


В результате длительного кипячения методом ТСХ зафиксировано образование продукта. После разбавления реакционной смеси водой получен кристаллический осадок, который очищен перекристаллизацией из тетрахлорметана. Структура продукта установлена на основании данных ИК и ЯМР спектроскопии. Полученное соединение представляет собой незамещенный по положению 2 3-(*N*-гидроксиэтиламино)тиено[2,3-*b*]пиридин **6**.

Очевидно, что ключевой стадией этого превращения является реакция деацилирования аминокетона **1**. Образующийся в результате 3-аминотиенопиридин подвергается алкилированию имеющимся в избытке этиленгликолем, давая продукт **6**. Очевидно, что стадия деацилирования происходит до алкилирования аминогруппы, поскольку известно, что аминогруппа в кетонах ряда 3-аминотиенопиридина обладает очень

низкой нуклеофильностью и не вступает в реакции алкилирования. Подтверждением предложенного механизма является тот факт, что среди побочных продуктов реакции методом ЯМР зафиксированы следовые количества 2-незамещенного 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридина и моноэфир этиленгликоля и бензойной кислоты.

С целью изучения синтетических возможностей этой реакции в аналогичных условиях проведены превращения других тиенопиридинов **1**, содержащих различные ацильные фрагменты в положении 2. Кроме того вместо этиленгликоля в качестве растворителя и реагента использован 1,3-пропандиол (Схема 3).



R = H, Me, *i*-Pr; R' = Me, MeOCH₂
n = 2, 3

Оказалось, что во всех рассмотренных случаях происходит деацилирование аминокетона **1** с последующим алкилированием аминогруппы молекулой спирта.

Строение полученных аминотиенопиридинов **6** доказано методами масс-спектрометрии высокого разрешения, ИК и ЯМР спектроскопии, включая гомо- и гетероядерные корреляции.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект FZEX-2020-0004).

Литература

1. Kanishcheva, E.A., Vasilin, V.K., Kasimova, D.R., Stroganova, T.A., Krapivin, G.D. *Chem.Heterocycl.Comp.* 2018. Vol. 48. N. 12. P. 1883-1885.
2. Vasilin V.K., Kanishcheva E.A., Stroganova T.A., Krapivin G.D. *SynLett.* 2015. Vol. 26. P. 755-758.
3. Kaigorodova E. A., Vasilin V. K., Sidorova E. A., Zavodnik V. E., Krapivin G. D. *Chem. Heterocycl. Compd.* 2004. Vol. 40. P. 1442-1453.

**МОЛЕКУЛЯРНОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ И
ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ
БЕНЗОТИАЗОЛИЛЗАМЕЩЕННОГО 4-АЦЕТАМИДОПИРАЗОЛА**

Зубов И.А.¹, Аненко Д.С.², Бобров П.С.¹, Кодониди И.П.², Субоч Г.А.¹

¹Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М.Ф. Решетнева

660037, г. Красноярск, пр. им. газ. «Красноярский рабочий», 31

²Пятигорский медико-фармацевтический институт –

филиал ФГБОУ ВО ВолгГМУ Минздрава России

357532, Россия, г. Пятигорск, пр. Калинина, 11

E-mail: zubov1998@gmail.com

Известно, что производные пиразола могут обладать различными видами биологической активности: антибактериальной, противогрибковой [1] и противовоспалительной [2]. Существуют производные пиразола, обладающие анальгетическими и жаропонижающими свойствами [3].

Для поиска новых БАС активно используется метод молекулярного докинга. Чем больше энергия связывания лиганда с мишенью, тем меньше необходимая концентрация лекарства для достижения желаемого эффекта или тем сильнее будет фармакотерапевтический эффект.

Ранее *N*-ацетильные производные 4-амино-1-(бензотиазол-2-ил)-3-метил-5-фенил-1*H*-пиразола не были получены и не исследовались на наличие биологической активности. Для оценки актуальности синтеза химического соединения предстояло осуществить молекулярное моделирование лигандов с биологической мишенью методом молекулярного докинга.

Моделирование лиганд-рецепторного взаимодействия с участком связывания ДНК-гиразы производилось методом молекулярного докинга с помощью программы Molegro Virtual Docker 6.0.1. Для моделирования использовался лиганд-рецепторный комплекс с идентификационным кодом 5L3J.

Исходный 4-амино-1-(бензотиазол-2-ил)-3-метил-5-фенил-1*H*-пиразол получен по известному методу [4]. Далее его ацилировали уксусным ангидридом в этилацетате при комнатной температуре (рис.1). Ход реакции и чистоту соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Sorbfil марки ПТСХ-АФ-В (Россия), пятна детектировали в

ультрафиолетовом свете. ИК спектры получены на ИК микроскопе СпекTRATECH InspectIR на базе ИК Фурье-спектрофотометра Impact 400. Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C записывали в $\text{DMCO}-d_6$ на приборе Bruker Avance III 600,13 МГц. Хромато-масс спектры регистрировали на приборе Shimadzu LS/MS-2020 с колонкой RAPTOR ARC-18 100.

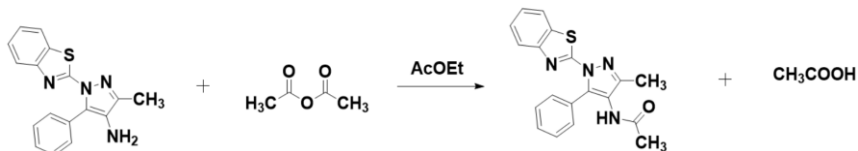


Рисунок 1 – Синтез 4-ацетамидо-1-(бензотиазол-2-ил)-3-метил-5-фенил-1H-пиразола

Экспериментальная часть. Для синтеза 4-ацетамидо-1-(бензотиазол-2-ил)-3-метил-5-фенил-1H-пиразола в раствор 4-амино-1-(бензотиазол-2-ил)-3-метил-5-фенил-1H-пиразола (0,1 г; 0,33 ммоль) в этилацетате (3 мл) вводили уксусный ангидрид (0,168 г; 1,65 ммоль) и перемешивали 2 ч. После окончания реакции осадок отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход 0,084 г (73%), $T_{\text{пл}} = 227-228$ °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3250 (NH), 1658 (C=O). ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м. д.: 9,34 (с, 1H, NH), 8,05 – 7,37 (д, 1H, Ar; д, 1H, Ar; м, 7H, Ar), 2,18 (с, 3H, COCH₃), 1,96 (с, 3H, CH₃). ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м. д.: 169,96; 160,56; 150,62; 150,59; 139,70; 133,03; 130,17; 129,30; 128,19; 128,13; 126,74; 125,23; 122,45; 122,22; 121,70; 22,68; 11,79. Масс спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 348 (100) $[\text{M}]^+$, 349 (25) $[\text{M}+1]^+$, 350 (7) $[\text{M}+2]^+$.

Исходя из рентгеноструктурного анализа комплекса лиганд-ДНК-гираза следует, что наиболее значимыми остатками аминокислот сайта связывания с лигандом являются Thr165, ile78, Glu50 и Asn46.

Молекула лиганда связывается с аминокислотными остатками Thr165 и Glu50 водородными связями, причем одна из них образуется за счет взаимодействия неподелённой пары атома азота пиразольного гетероцикла с остатком Thr165, а вторая за счет связи неподелённой пары атома азота амидной группы с остатком Glu50. Бензотиазольный цикл формирует гидрофобные взаимодействия с остатками аминокислот ile78 и Asn46 (рис.2).

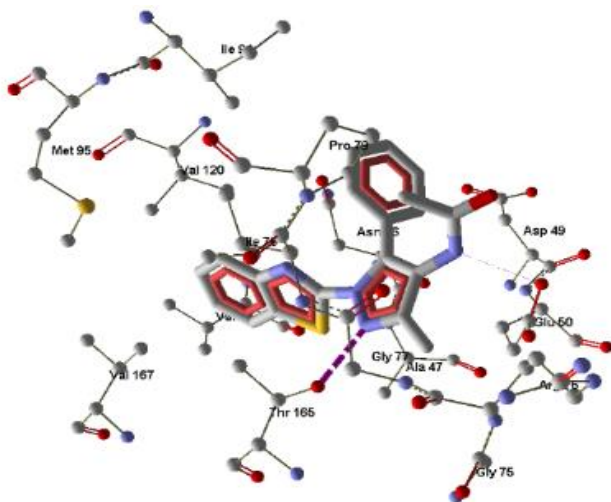


Рисунок 2 – Оптимальное расположение соединения в сайте связывания ДНК-гиразы.

Виртуальные структуры нового соединения и препаратов сравнения способны образовывать прочные комплексы с ферментом ДНК-гиразой, однако касаясь *N*-ацильного производного можно говорить о более прочном его взаимодействии с мишенью.

По результатам молекулярного докинга целенаправленный синтез и доказательство строения 4-ацетиламино-1-(бензотиазол-2-ил)-3-метил-5-фенил-1*H*-пиразола является актуальной задачей.

Ацилированием 4-амино-1-(бензотиазол-2-ил)-3-метил-5-фенил-1*H*-пиразола успешно получен целевой ацетиламинопиразол с хорошим выходом (73%). Полученное соединение представляет собой белые кристаллы, растворимые в этилацетате, этаноле, нерастворимые в воде.

На ИК-спектре впервые полученного ацильного производного присутствуют полосы поглощения, характерные для амидной и карбонильной групп в области 3250 и 1658 см⁻¹. На ЯМР ¹H спектре зарегистрированы сигналы протонов метильных групп в области 1,96 и 2,18 м.д. в виде синглетов, сигналы протонов ароматических колец в слабом поле в области 8,05-7,37 м.д. и сигнал амидного протона при 9,34 м.д. На спектре ЯМР ¹³C зарегистрированы сигналы всех ядер атомов углерода, присутствующих в данной молекуле. На хромато-масс спектре

ацетамидопиразола присутствует молекулярный ион $m/z = 348[M]^+$ с интенсивностью 100%.

Таким образом, строение ранее неизвестного 4-ацетамидо-1-(бензотиазол-2-ил)-3-метил-5-фенил-1*H*-пиразола подтверждено методом хромато-массспектрометрии, а также методами ИК-, ЯМР 1H и ЯМР ^{13}C спектроскопии.

Литература

1. Burgart Y.V., Agafonova N.A., Shchegolkov E.V. Multiple biological active 4-aminopyrazoles containing trifluoromethyl and their 4-nitroso-precursors: Synthesis and evaluation, 2020, Vol. 208, P. 1-17.
2. Кодониди И.П., Аненко Д.С., Терехов А.Ю., Сидорская С.Ю., Григорянц Э.Г. Синтез 2,6-диалкильных производных пиримидин-4(1*h*)-она, обладающих противовоспалительным действием. Фармация. –2021. – Т. 70. - №1. - С. 11–17. DOI: 10.29296/25419218-2021-01-02
3. Хайрутдинов Ф.Г. Синтез лекарственных веществ: учебно-методическое пособие / Ф.Г. Хайрутдинов; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Казанский национальный исследовательский технологический университет. – Казань: Издательство КНИТУ, 2014. – 136 с.
4. Зубов И.А., Бобров П.С., Субоч Г.А. Восстановление бензотиазолилзамещённого 4-нитропиразола // Химическая наука и образование Красноярья: материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции, 2021. С. 22-26.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ГЕКСАГИДРОХИНАЗОЛИНИМИНА

Иншина Т.В.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская 83
E-mail: tania912@mail.ru

Интерес химиков-синтетиков к многоцентровым системам в силу их неоднозначности поведения в реакциях не перестает возрастать. Также особое внимание уделяется подбору оптимальных условий синтеза, что позволяет осуществлять превращения в более короткий срок и с максимальными выходами.

В литературе описаны реакции монозамещенных непредельных кетонов с гидрохлоридом гуанидиния или алкилгуанидинами в основной среде, приводящие к синтезу 2-замещенных имино(амино)пиримидинов. Предприняты попытки обсуждения возможной прототропной таутомерии и выявления спектральных критериев для определенных таутомерных форм.

При рассмотрении возможного механизма взаимодействия встречаются противоречивые данные, так как нуклеофильная атака гуанидина возможна как по активированной кратной связи, так и по карбонильной группе.

В данной работе изучено взаимодействие дифурфуриденциклогексанона с гуанидин карбонатом. При этом осуществлялся подбор условий проведения эксперимента, варьируя растворитель и соотношения реагентов. Результаты представлены в таблице 1.

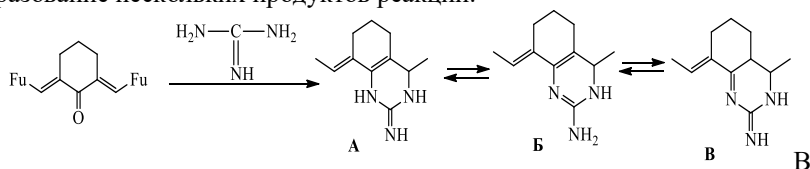
Таблица 1 – Методика проведения взаимодействия 2,6 –
дифурфуриденциклогексанон : гуанидин

Соотношение реагентов	Условия синтеза	Выход, %	Время, ч
1:1	C ₂ H ₅ OH	–	7
1:5	ИПС	–	5
1:1	ДМФА	45	5
1:1	Сплавление	60	6
1:1	МВ – излучение	70	2

Исходя из полученных данных, наиболее оптимальным условием является проведение взаимодействия при микроволновом излучении, его

использование позволяет резко сократить время реакции и получить целевой продукт с более высоким выходом.

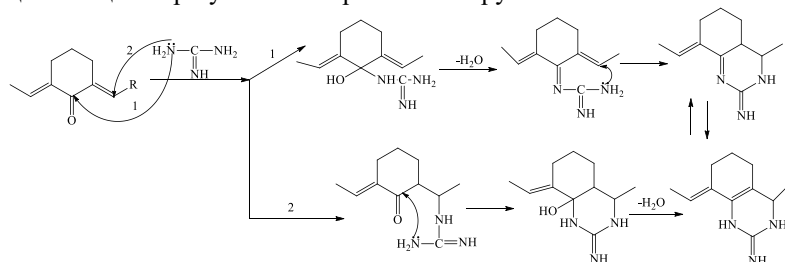
При рассмотрении данного превращения можно предположить образование нескольких продуктов реакции.



ИК-спектре синтезированного продукта наблюдаются полосы поглощения высокой и средней интенсивности в области валентных колебаний вторичной аминогруппы ($3421 - 3480 \text{ см}^{-1}$) и отсутствует поглощение, связанное с валентными колебаниями группы NH_2 (две полосы в высокочастотной области спектра), что свидетельствует о существовании соединения в твердом состоянии в имин-снминой (А) или имининой форме (В).

В спектре ЯМР ^1H наблюдается характеристичные синглетные сигналы протонов при атомах азота гетероцикла (2.16, 2.28 м.д.) и иминогруппы (8.68 м.д.), сигнал протона H^4 в виде дублета (3.44 м.д. $J = 8 \text{ Гц}$). Олефиновый протон фурфуриленового фрагмента H^8 дает синглетный сигнал при 7.02 м.д.

Образование индивидуального гексагидрохиназолинимина вероятно протекает по двум альтернативным направлениям, как нуклеофильная атака NH_2 -группой карбонильной группы субстрата, либо как сопряженное 1,4-присоединение по $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ связям с последующей циклизацией при участии второй амино-группы.



Таким образом, дифурфуриденциклогексанон взаимодействует с гуанидином с образованием индивидуального имина, содержащего в своем составе фармакофорные группы, что позволяет говорить о биологической активности полученного продукта.

трет-БУТИЛ ЛИТИЙ КАК РЕАГЕНТ В СИНТЕЗЕ ФУНКЦИОНАЛИЗОВАННЫХ 1,2,4-ТРИАЗИНОВ

Колтун Д.С., Иванов С.М.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991 Москва, Ленинский просп. 47
E-mail: deniscoltun@yandex.ru

Производные 1,2,4-триазина [1] – важный класс шестичленных азотсодержащих гетероциклических соединений. Соединения данного ряда проявляют широкий спектр биологической активности, используются в качестве лекарственных препаратов, например пирроло[2,1-*f*][1,2,4]триазин (Ремдесивир) [2]. Моноциклические 1,2,4-триазины находят применение в дизайне новых противомикробных, противогрибковых, противоопухолевых средств [3], как гербициды, красители [4-5]. В продолжение наших работ [6-7], осуществлён синтез моноциклических 1,2,4-триазинов **2-4** в соответствии с превращениями, представленными на схеме 1.

Реагенты и условия:

i: *t*-BuLi, ТГФ, -100 до -50°C

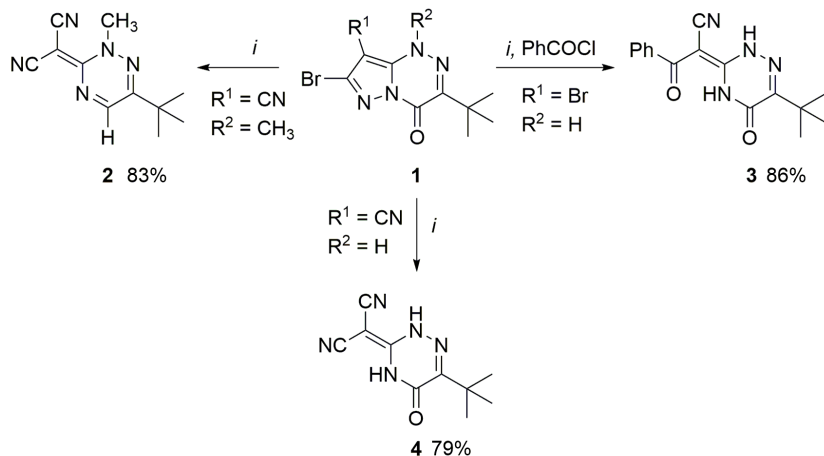


Схема 1. Синтез соединений **2-4** по реакции с *трет*-бутил литием.

При взаимодействии NH-незамещённых 7-бромпиразоло[5,1-с][1,2,4]триазинов **1** с *tert*-бутил литием в среде тетрагидрофурана при охлаждении происходит раскрытие пиразольного цикла. При этом, в случае 8-цианопроизводного (**1**, R¹ = CN) с высоким выходом выделен динитрил **4**. 7,8-Дибромзамещённый субстрат (**1**, R¹ = Br) также подвергался фрагментации, с выделением кетона **3** в качестве продукта электрофильного перехвата при добавлении к реакционной смеси бензоил хлорида.

Интересный результат получен в случае *N*-защищённого соединения **1** (R¹ = CN, R² = Me). Обработка последнего Bu^tLi вела к металлизации и восстановлению карбонильной группы гетероцикла, с выделением продукта **2**. Полученные соединения были охарактеризованы различными физико-химическими методами. Строение продуктов доказано методом РСА (Рис.1).

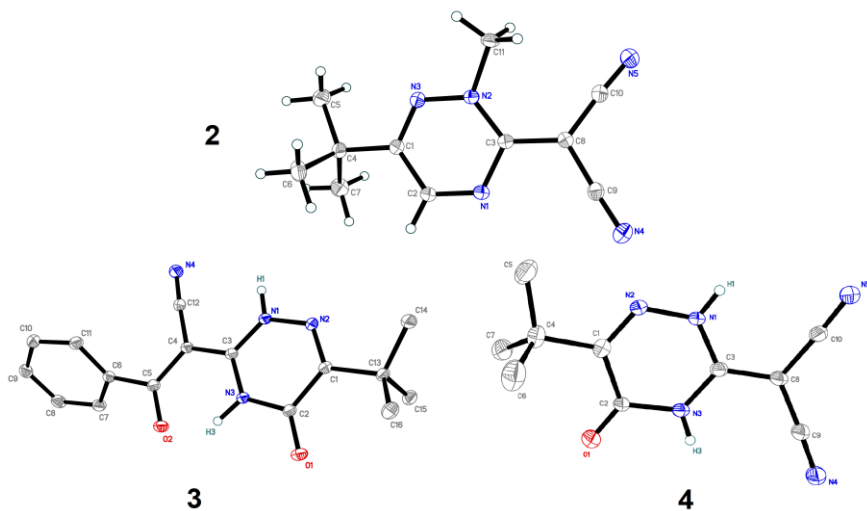


Рисунок 1. Молекулярная структура соединений 2-4.

Триазины **2-4** показали плоско-сопряжённое строение, наблюдаемые значения длин связей подтвердили ароматический характер гетероциклической системы выделенных производных. Триазины **2-4** показали плоско-сопряжённое строение, наблюдаемые значения длин

связей подтвердили ароматический характер гетероциклической системы выделенных производных. Данные труднодоступные другими методами соединения могут рассматриваться как аналоги популярного гербицида 4-амино-6-*трет*-бутил-3-метилсульфанил-1,2,4-триазин-5-она (Метрибузина) [8] и перспективны для дальнейшего изучения их химических, физико-химических и биологических свойств.

Литература

1. E.K. Voinkov, R.A. Drokin, E.N. Ulomskii, O.N. Chupakhin, V.N. Charushin, V.L. Rusinov. Chem. Heterocycl. Compd. 2020, 56(10), 1254-1273.
2. R.R. Knapp, V. Tona, T. Okada, R. Sarpong, N.K. Garg. Org Lett. 2020, 22(21), 8430-8435. doi:10.1021/acs.orglett.0c03052.
3. K. Sztanke, K. Pasternak, J. Rzymowska. Eur. J. Med. Chem. 2008, 43, 1085-1094.
4. Anil K. S. Gupta, T. Bhattacharya, K. Hajela, K. Shankar, S. Ahmad. Pestic. Sci. 1985, 16(1), 65-72.
5. P. Pander, G. Turnbull, A.V. Zaytsev, F.B. Dias, V.N. Kozhevnikov. Dyes and Pigments, 2021, 184, 108857.
6. С.М. Иванов, Д.С. Колтун. ХГС, 2021, 57(6), 656-665.
7. S.M. Ivanov, L.M. Mironovich, N.G. Kolotyorkina, A.M. Shestopalov. Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2019, 68, 614-622.
8. LeBaron, H.M., McFarland, J.E. & Burnside, O.C. The Triazine Herbicides 1st Edition, 2008. Elsevier Science.

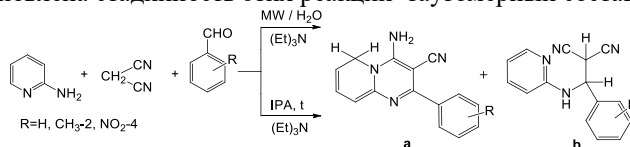
СИНТЕЗ ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛЬНО БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА ХРОМОПИРИДИНОВ С ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Мещерякова А.А., Неумоина К.С., Хрусталёва А.А., Сорокин В.В.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, Астраханская, 83
E-mail: meshcheryakova321@gmail.com

Важной задачей современной синтетической химии является расширение ассортимента биологически активных соединений, а также получение новых флуоресцентных веществ и материалов, в том числе для медицинской диагностики. Нами изучаются реакции конденсации и гетероциклизации, а также циклоприсоединения, позволяющие синтезировать полигетероциклические соединения, содержащие в своём составе хромоновые и хроменпиридиновые фрагменты, являющиеся фармакофорами и флуорофорами [1-5].

Ранее нами были получены соединения ряда пиридо[1,2-а]пиримидинкарбонитрилы путём одностадийной трехкомпонентной конденсации 2-аминопиридина, малононитрила и ароматических альдегидов в присутствии каталитических количеств триэтиламина, а также установлена стадийность этих реакций таутомерный состав. [6].



Мы продолжили изучение возможности синтеза полигетероциклических соединений путем реакции конденсации и гетероциклизации, но уже постадийно.

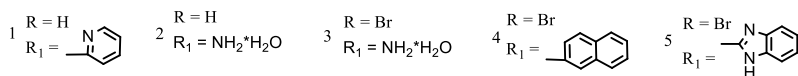
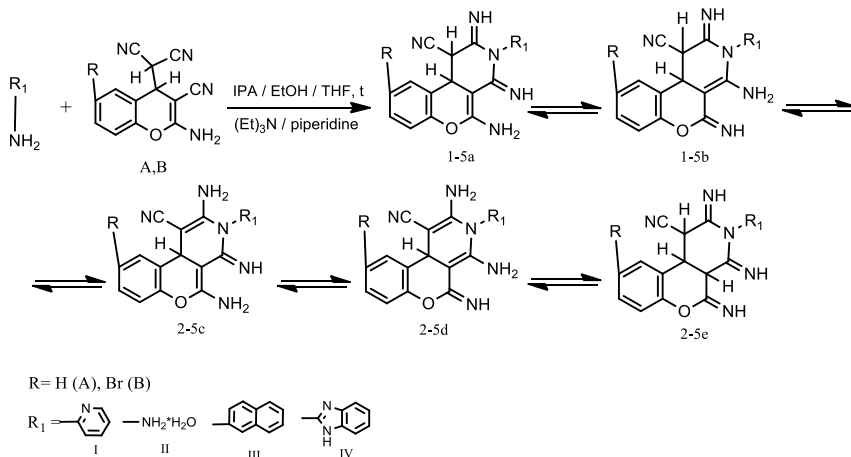
Нами изучена возможность постадийного синтеза различных хроменпиридинкарбонитрильных систем с использованием в качестве субстрата 2-(2-амино-3-циано-4Н-хромен-4-ил)малононитрилы, полученные конденсацией салицилового альдегида и малононитрила в мягких условиях.

Синтез хроменкарбонитриловых систем **1-5** основан нами на взаимодействии гидразина или гетероциклических аминов в качестве N-

нуклеофила с этим субстратом А, В с добавлением катализатора триэтиламина.

Вероятная схема образования хромопиридиновых систем представляет собой первоначальную атаку аминогруппы N-нуклеофила на наиболее активную цианогруппу дицианометильного заместителя субстрата с последующей гетероциклизацией.

Теоретически возможно образование пяти таутомерных форм продукта реакции а-е. Нами установлено, что преимущественное образование тех или иных таутомеров существенно зависит от заместителей в ароматическом кольце и при атоме азота. Продукты с пиридининовым заместителем (1) существуют преимущественно в форме amino-иминных таутомеров **1a,b**. Продукты, содержащие на месте заместителя аминогруппу (**2,3**), 2-нафтильную (**4**), 2-бензимидазольную (**5**), могут существовать в виде форм a,b,d.



Состав соединений **1-5** подтвержден данными элементного анализа, предположительная структура ИК- и ЯМР-спектроскопией.

Плоское строение и сопряженная структура может обеспечивать наличие у некоторых представителей ряда хромопиридинов наличие флуоресцентных свойств (рисунки 1, 2.). Полученные нами новые

соединения хроменопиридинового ряда обладают флуоресцентными свойствами при длинах волн 366 нм и 254 нм. Растворы таутомеров **1-5** флуоресцируют в ДМСО (1 мг/5 мл) в УФ при длинах волны 366 нм и 254 нм.

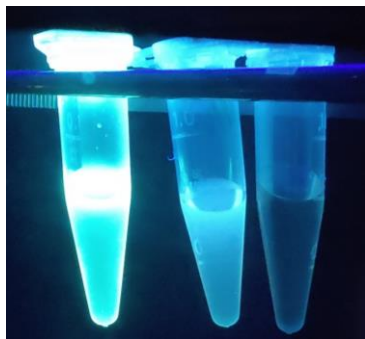


Рис. 1 раствор смеси таутомеров **1a,b** в ДМСО, раствор 2-аминопиридина в ДМСО, раствор 2-(2-амино-3-циано-4Н-хромен-4-ил)малонитрила в ДМСО (1 мг/5 мл). $\lambda = 366$ нм.

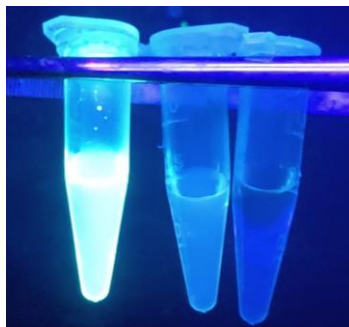


Рис. 2. растворы смеси таутомеров **1a,b** в ДМСО, раствор 2-аминопиридина в ДМСО, раствор 2-(2-амино-3-циано-4Н-хромен-4-ил)малонитрила в ДМСО (1 мг/5 мл). $\lambda = 254$ нм.

Наибольшая интенсивность флуоресценции наблюдается для смеси таутомеров **1a,b, 2a,b,d**.

Растворы исходных реагентов (в ДМСО, в ацетоне, в ТГФ, в ИПСе (1 мг/5 мл)) флуоресценции не дают или ее проявление крайне слабое по сравнению с растворами таутомеров.

Виртуальный скрининг полученных соединений в программе PASS показал высокую вероятность проявления свойств блокаторов кальциевых каналов N-типа (Pa 82,1-79,1%), антиангинальной (Pa 65,8-54,2%) и антимагистатической (Pa 50,1-46,8%) активности, антагонистического действия на белок-предшественник бета-амилоида (Pa 87,6-49,8%), ингибиторного действия на лактатдегидрогеназу (Pa 82,1-55,1%), цистинил аминопептидазу (Pa 60,9-47,1%).

Таким образом, использование разнообразных N-нуклеофилов в реакции с хроменовыми субстратами открывает широкие возможности для синтеза новых потенциально биологически активных

полизамещенных хроменопиридинов, изучения флуоресцентных свойств и фармакологической активности

Литература

1. L.J. Núñez-Vergara, J.A. Squella, P.A. Navarrete-Encina, E. Vicente-García, S. Preciado, R. Lavilla, Chromenopyridines: promising scaffolds for medicinal and biological chemistry, *Curr. Med. Chem.* 18 (2011) 4761–4785
2. Li, J.-S., Xie, X.-Y., Yang, Q., Yang, P.-P., Jiang, S., Li, Z.-W., ... Liu, W.-D. (2019). Synthesis of Chromeno[3,4-c]pyridines by Rhodium(III)-Catalyzed annulation of coumarinyl ketoxime esters and alkynes. *Tetrahedron*. doi:10.1016/j.tet.2019.07.002
3. P. C. Unangst, T. Capiris, D. T. Connor, T. G. Heffner, R. G. MacKenzie, S. R. Miller, T. A. Pugsley, L. D. Wise, Chromeno[3,4-c]pyridin-5-ones: selective human dopamine D4 receptor antagonists as potential antipsychotic agents, *J. Med. Chem.*, 1997, 40, 2688.
4. Ventura B. et al. How a small structural difference can turn optical properties of π -extended coumarins upside down: the role of non-innocent saturated rings // *Chemistry–A European Journal*. – 2016. – Т. 22. – №. 43. – С. 15380-15388.
5. Cao D. et al. Coumarin-based small-molecule fluorescent chemosensors // *Chemical reviews*. – 2019. – Т. 119. – №. 18. – С. 10403-10519.
6. Ивонин М. А., Тюлькина, И. Р., Мещерякова, А. А., Бурьгин, Г. Л., Сорокин, В. В. Трехкомпонентный синтез новых аминоксианов ряда пиридопиримидина // *Химия биологически активных веществ*. – 2019. – С. 134-135.

ЦИАНОЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРРОЛ-2-ОНА В ОБРАТИМЫХ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕСТРОЙКАХ

Миловидова А.Г., Беликов М.Ю.

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова
428015, г. Чебоксары, пр. Московский, д. 15
E-mail: chempharm@mail.ru

Разработка подходов к созданию новых обратимо перестраиваемых мультицветных структур и материалов является актуальной задачей органической химии и смежных дисциплин. Одним из важных направлений исследований в данной области является поиск соединений, оптические характеристики которых возможно контролируемо изменять под действием летучих соединений. Такие структуры могут быть использованы, например, при анализе состояния пищевых продуктов и других белковых объектов путем избирательного улавливания паров аминов, сопровождающегося изменением цветовых характеристик сенсорных веществ [1,2].

Перспективными соединениями, способными к реализации обратимых контрастных взаимодействий с летучими веществами, являются окрашенные цианозамещенные производные пиррол-2-она. Среди данной группы соединений особый интерес представляют структуры, содержащие акцепторный бугадиентрикарбонитрильный фрагмент, например, соединения типа **1**. Благодаря наличию данного фрагмента в производных пиррол-2-она происходит дополнительная активация для нуклеофильных атак C5-атома пиррольного цикла. В связи с этим нами изучено взаимодействие соединения **1** с морфолином, используемым в качестве модельного летучего соединения.

Найдено, что соединение **1** при реакции с избытком морфолина способно образовывать структуру **2**. Как следует из строения соединения **2**, процесс сопровождается введением в структуру конечного продукта двух молекул морфолина. Такой результат взаимодействия обусловлен тем, что в структуре пиррола **1** имеется электрофильный C5-атом, способный к реакциям нуклеофильного присоединения, а также бугадиентрикарбонитрильный акцептор, благоприятствующий резонансной стабилизации анионного фрагмента.

На начальной стадии реакция протекает через образование соли **A** за счет осуществления кислотно-основного взаимодействия NH-фрагмента

пиррола **1** с морфолином. В дальнейшем происходит нуклеофильное присоединение второй молекулы морфолина по пятому положению пиррольного цикла. При формировании соединения **2** на первой стадии, наряду с образованием промежуточной соли **A**, может образовываться альтернативный продукт взаимодействия, а именно структура **B**. Такой путь реакции возможен в результате начального нуклеофильного присоединения морфолина по С5-атому пиррола с последующим кислотно-основным взаимодействием структуры **B** со второй молекулой морфолина. В обоих случаях процесс завершается образованием соединения **2**.

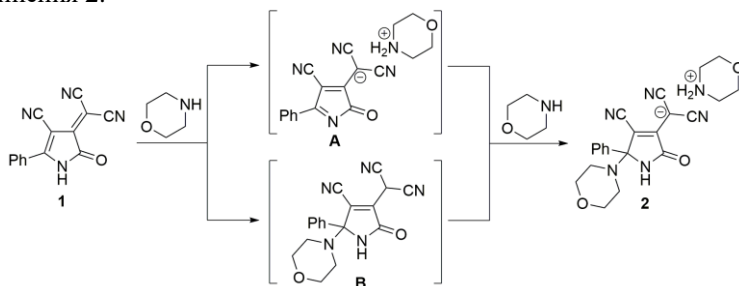


Рисунок 1. Возможные пути взаимодействия трицианозамещенного пиррол-2-она **1** с морфолином

Представленный на рисунке 1 необычный процесс примечателен тем, что он сопровождается контрастным изменением окраски соединения **1** по сравнению с солью **2**. Так пиррол **1** является темно-красным в индивидуальном виде, тогда как соединение **2** имеет слегка зеленоватую окраску. Более того, процесс образования структуры **2** является обратимым. Так, при действии на соль **2** хлороводородом происходит количественное образование исходного соединения **1**.

Таким образом, описанная в данной работе способность соединения **1** претерпевать обратимую контрастную структурную перестройку подтверждает перспективность углубленных исследований взаимодействия структур типа **1** с летучими соединениями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-10303).

1. L. Guo, T. Wang, Z. Wu, J. Wang, M. Wang, Z. Cui, S. Ji, J. Cai, C. Xu, X. Chen. *Adv. Mater.*, **2020**, 32, 45, 2004805.
2. B. Zhu, L. Jiang, T. Chen, G.-M. Bao, L. Zeng, X. Hu, H.-Q. Yuan. *Dyes Pigm.*, **2021**, 186, 108963.

РЕАКЦИИ 4,8-С ЗАМЕЩЕННЫХ 2-АМИНОХРОМЕНО-3-КАРБОНИТРИЛОВ С УЧАСТИЕМ АМИНО- И ЦИАНОГРУПП

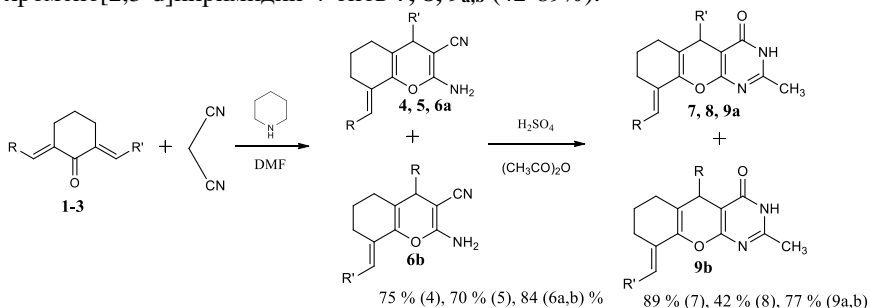
Никулин А.В., Кулиева В.Р., Рогов Д.А., Кривенько А.П.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: aleksander.ni2013@yandex.ru

Гетероконденсированные системы, включающие хроменый и пиримидиновый фрагменты, определяют их практическую значимость (фармацевтические препараты, красители, фотоактивные материалы, исходные соединения в синтезе и др.) [1-7].

Универсальным подходом к получению хроменопиримидинов является аннелирование пиримидинового цикла взаимодействием 2-амино-4Н-хромен-3-карбонитрилов с уксусным ангидридом в условиях кислотного катализа. Впервые нами введены в эту реакцию 2-амино-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрилы, полученные конденсацией диеноновых производных циклогексана с малонитрилом в присутствии пиперидина [8, 9].

Аннелирования пиримидинового цикла к аминохроменкарбонитрилам **4**, **5**, **6a,b** проведено при кипячении в уксусном ангидриде, являющегося циклизующим реагентом и растворителем, в присутствии каталитических количеств серной кислоты в течение 10-15 минут с образованием хромено[2,3-d]пиримидин-4-онов **7**, **8**, **9a,b** (42-89%).



R = R' = Ph (1, 4, 7); R = R' = 3-MeO-4-HO C₆H₄ (2, 5, 8);

R = Ph, R' = 3-NO₂ C₆H₄ (3, 6a,b, 9a,b)

В ИК-спектрах соединений **7**, **8**, **9_{a,b}**, в отличие от соединений **4**, **5**, **6_{a,b}**, отсутствует полоса поглощения цианогруппы (2200 см^{-1}) и наблюдается интенсивная полоса валентных колебаний NH (3435 см^{-1}) и C=O групп (1672 см^{-1}) пиримидинового фрагмента.

В ЯМР ^1H спектрах появляются синглет протонов метильной группы (2.29-2.32 м.д.), уширенный синглет сигнал NH-протона в виде уширенного синглета в области 12.94-13.03 м.д., наблюдается смещение H^5 -протона в слабополюную область (4.35-4.40 м.д.) из-за акцепторного влияния пиримидинового фрагмента. Удвоение сигнала H^5 -протона для соединений **9_a**, **9_b** свидетельствуют о существовании их в виде изомеров в соотношении **9_a:9_b** = 3:1 (по интегральной интенсивности), что соответствует соотношению исходных хроменокарбонитрилов (**6_a:6_b** = 3:1).

В спектре ЯМР C^{13} присутствуют сигналы, характерные для атомов углерода метильной (20.99-21.21 м.д.), карбонильной групп (165.2 - 165.3 м.д.), наряду с сигналами атомов углерода алицикла, ароматического кольца.

В двумерном спектре HSQC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ ключевыми являются корреляции метиновых протонов пиранового цикла с sp^3 гибридным атомом углерода H^5/C^5 и метильной группы CH_3/CH_3 .

Отличительной чертой HMBC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ спектров хромено[2,3-d]пиримидин-4-онов является корреляция метинового протона H^5 с сигналом атома углерода карбонильной группы (4.40 м.д./165.17м.д.) (рис.).

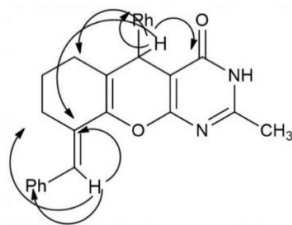
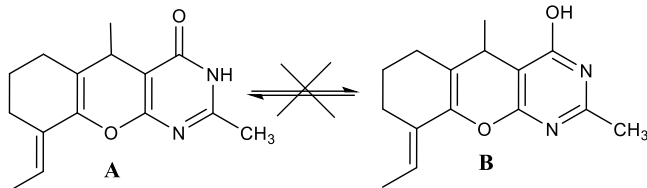


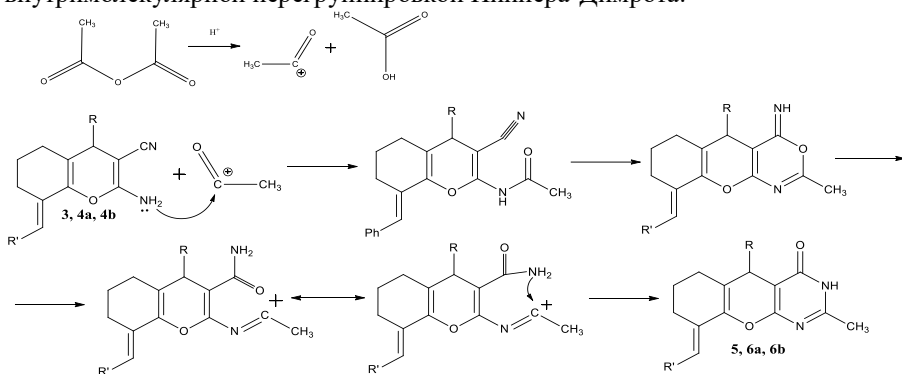
Рис. Корреляции протонов в HMBC спектре 5-фенил-9-бензилиден-2-метил-3,5,6,7,8,9-гексагидро-3Н-хромено[2,3-d]пиримидин-4-она (7)

Спектральные данные свидетельствуют о лактамном строении соединений **7**, **8**, **9_{a,b}**, хотя можно было предположить возможность их существования в форме таутомеров **A**, **B** (лактим-лактамная таутомерия),

чему могли способствовать проведение реакций в условиях кислотного катализа и формирование ароматического пиримидинового цикла. Лактамная форма **A** подтверждается наличием в ЯМР ^1H спектре сигнала NH-протона (12.94-13.03 м.д.), а в спектре ЯМР ^{13}C сигнала карбонильного атома углерода C=O (165.2 - 165.3 м.д.).

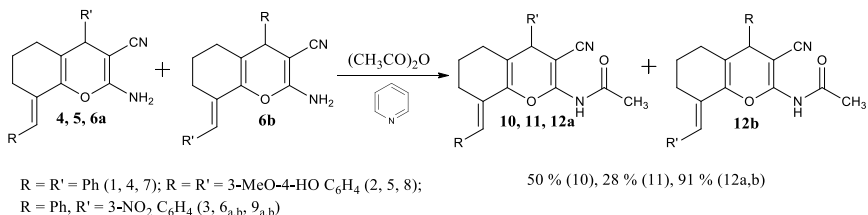


Образование хромопиримидинов можно представить согласно схеме, предложенной для аналогично построенных систем [7], которая включает первоначальное N-ацетилирование субстрата, образование хроменового интермедиата с последующей тандемной внутримолекулярной перегульпировкой Пиннера-Димрота.



Наличие замещающих (амино- и циано-) групп позволяет проводить как специфические реакции с их одновременным участием (аннелирование пиримидинового фрагмента), так и селективные (N-ацетилирование). Так, при кипячении аминохроменкарбонитрилов **4**, **5**, **6a,b** в 20-кратном избытке уксусного ангидрида в условиях основного катализа (пиридин) в течение 2 часов были получены N-(3-цианохромен-2-ил)ацетамиды **10**, **11**, **12a,b** с суммарными выходами 28-91% (в случае

наличия электроноакцепторного заместителя – 91%, а для фенильного и электронодонорного заместителей – 50 % и 28 % соответственно) в виде индивидуальных соединений **10**, **11** и смеси изомеров **12a,b**.



В ИК-спектре N-замещенных хроменкарбонитрилов **10**, **11**, **12a,b** присутствуют валентные (3450 см^{-1}) и деформационные (1593 см^{-1}) колебания амидной группы, связи $\text{C}\equiv\text{N}$ (2200 см^{-1}), $\text{C}=\text{O}$ (1734 см^{-1}).

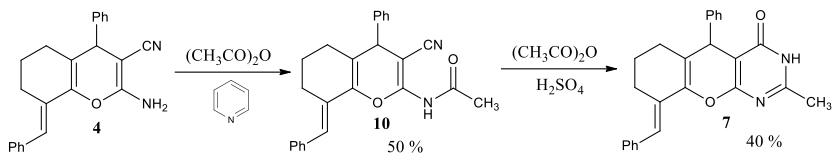
В спектре ЯМР ^1H отмечены синглеты протона NH (6.99 м.д.) и метильных протонов (2.48 м.д.).

Удвоение сигналов протонов CH_3 , H^4 и $=\text{C}-\text{H}$ в ЯМР ^1H спектре смеси N-(3-циано-хромен-2-ил)ацетамидов **12a,b** подтверждает наличие изомеров и позволяет вычислить их соотношение $12\text{a}:12\text{b} = 3:1$, что соответствует соотношению региоизомеров исходных хроменкарбонитрилов **6a,b**.

В спектрах ЯМР ^{13}C ключевыми являются сигналы атома углерода $\text{C}=\text{O}$ (162.05 м.д.) и метильной группы (25.46 м.д.).

С помощью двумерных спектров HSQC установлены корреляции метиновых протонов пиранового цикла с sp^3 гибридным атомом углерода (4.20/41.30 м.д./м.д. (H^4/C^4)), метиленовой группы (2.30/21.30 м.д./м.д. ($\underline{\text{CH}_2}/\underline{\text{CH}_2}$)) и арилиденевого фрагмента $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ (7.19/120.82 м.д./м.д. ($=\text{C}-\text{H}/=\underline{\text{C}}-\text{H}$)).

Экспериментальным подтверждением предложенной схемы аннелирования пиримидинового цикла явился проведенный нами встречный синтез хроменопиримидинона из полученного в чистом виде N-(3-циано-хромен-2-ил)ацетамида (на примере **10**). Преобразование N-(8-бензилиден-3-циано-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидрохромен-2-ил)ацетамида (**10**) в ожидаемый продукт гетероциклизации в условиях реакции (избыток уксусного ангидрида, каталитические количества серной кислоты) подтверждено спектральными методами (ИК- и ЯМР ^1H спектры продукта циклизации и хромено[2,3-d]пиримидина **7** тождественны).



Полученные данные являются новым примером аннелирования пиримидинового цикла к 2-аминохромен-3-карбонитрилам.

Литература

1. Anticancer Activity of Some New Synthesized Tetrahydroquinoline and Tetrahydrochromene Carbonitrile Derivatives / U. W. Hawas, M. A. Al-Omar // *Am. J. Applied Sci.* **2011**. Vol. 8, No. 10. P. 945-952. DOI: 10.3844/ajassp.2011.945.952
2. A Facile Synthesis of New 2-Amino-4H-pyran-3-carbonitriles by a One-Pot Reaction of α,α' -Bis(arylidene) Cycloalkanones and Malononitrile in the Presence of K_2CO_3 / Z. Karimi-Jaberi, B. Pooladian // *Scien. W. J.* **2011**. P. 1-5. DOI: 10.1100/2012/208796
3. DBU: a highly efficient catalyst for one-pot synthesis of substituted 3,4-dihydropyrano[3,2-c]chromenes, dihydropyrano[4,3-b]pyranes, 2-amino-4H-benzo[h]chromenes and 2-amino-4H benzo[g]chromenes in aqueous medium / J.M. Khurana, B. Nand, P. Saluja // *Tetrahedron*. 2010. V. 66. P. 5637-5641. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2010.05.082>
4. Green synthesis of 2-amino-7-hydroxy-4-aryl-4H-chromene-3-carbonitriles using ZnO nanoparticles prepared with mulberry leaf extract and $ZnCl_2$ / A. Mobinikhaledi, A. Yazdanipour, M. Ghashang // *Turk. J. Chem.* **2015**. V. 39. P. 667-675. DOI: 10.3906/kim-1501-106
5. Synthesis and Antimicrobial Activity of New 3H-Chromeno[2,3-d]pyrimidines Derivatives / A.H. Moutafa, S.M. Mohammed, E.A. Abd El-Salam, H.A. El-Sayed // *Rus. J. Gen. Chem.* **2020**. V. 90. No. 8. P. 1566-1672. <https://doi.org/10.1134/S1070363220080277>
6. Synthesis and cytotoxic evaluation of novel chromenes and chromene(2,3-d)pyrimidines / M.N.M. Yousif, A.-R.B.A. El-Gazzar, A.A. Fayed, M.A. El-Manawaty, N.M. Yousif // *J. Appl. Pharm. Science.* **2020**. V. 10. No. 12. P. 35-43. DOI: 10.7324/JAPS.2020.101205
7. Efficient Synthesis of New Pyrimido[5',4':5,6]pyrano[2,3-d]pyrimidine-2,4,6(1H,3H)-triones via the Tandem Intramolecular Pinner-Dimroth Rearrangement, and Their Antibacterial Activity / M. Asadian, A. Davoodnia, S.A. Beyramabadi // *Rus. J. Gen. Chem.* **2018**. V. 88. No. 12. P. 2658-2663. DOI: 10.1134/S1070363218120290
8. Никулин А.В., Кривенько А.П. Направленный синтез и строение гидрохинолин(гидрохромен) карбонитрилов // *Химия биологически активных веществ: межвуз. сб. науч. тр. II Всерос. конф. с международ. участием.* Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2019. С. 208-209.
9. Никулин А.В., Рогов Д.А., Кривенько А.П. Циквалон в реакциях с С- и N-нуклеофильными реагентами. Современные проблемы теор. и эксперим. химии: Межвуз. сб. науч. тр. XIV Всерос. конф. молодых ученых с международ. участием. Саратов: Изд-во Саратовский источник. 2020. С. 57-60.

РЕАКЦИЯ ЗАМЕЩЁННЫХ ФУРАН-2-ОНОВ С 1,4-ДИТИАНДИОЛОМ

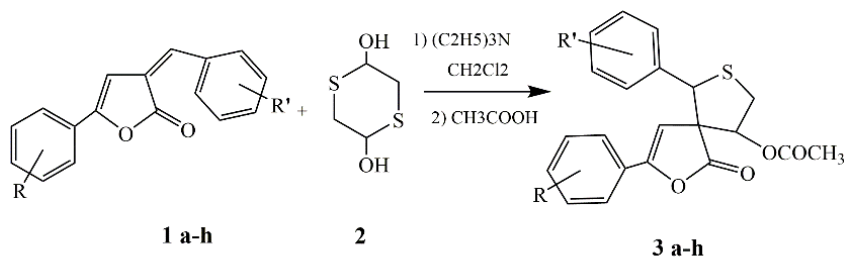
Прокопчук А.А., Егорова А.Ю.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: anya.prokopchuk.99@mail.ru

В ряду спироциклических гетеросоединений особенно привлекательны гетеросоединения, имеющие один спироузел, соединяющий различные гетероциклы, являющиеся структурными единицами многих биологически активных природных соединений, синтез которых в последнее время привлекает большое внимание. Объединяя в одном соединении различные классы гетероциклов, получают уникальные, ранее неизвестные структуры, которые обладают набором совершенно новых свойств. (Ar-R)-3-Арилметилден-3Н-фуран-2-оны являются превосходными каркасами для синтеза подобного типа веществ. Препаративно удобным для осуществления данной цели подходит такой реагент как 1,4-дитиан-2,5-диол, позволяющий в мягких условиях генерировать серосодержащий фрагмент.

Нами были разработаны условия и изучено взаимодействие арилидензамещенных 3Н-фуран-2-онов с 1,4-дитиан-2,5-диолом, с использованием $(C_2H_5)_3N$ в качестве катализатора.

Взаимодействие 5-(Ar-R)-3-арилиден-3Н-фуран-2-онов с 1,4-дитиан-2,5-диолом проводилось при соотношении 5-(Ar-R)-3-арилиден-3Н-фуран-2-она (**1a-h**) и 1,4-дитиан-2,5-диола (**2**) равным 2:1 и каталитических количеств $(C_2H_5)_3N$. Реакцию проводили при комнатной температуре. Полученную реакционную смесь обрабатывали уксусной кислотой, что привело к выделению 9-ацетокси-6-(Ar-R')-2-оксо-5-(Ar-R)-1-окса-7-тиаспиро[4.4]нон-4-енов (**3a-h**) с выходами до 60%.



- a) R=H, R'=4-Cl; b) R=H, R'=2,4-Cl; c) R=H, R'=3-NO₂; d) R=H, R'=4-NO₂;
 e) R=4-CH₃, R'=4-Cl; f) R=4-CH₃, R'=2,4-Cl; g) R=4-Cl, R'=2,4-Cl; h) R=4-Cl, R'=3-NO₂

Состав и структура впервые полученных продуктов реакции охарактеризованы с применением элементного анализа и современных физико-химических методов (ИК-, ЯМР ¹H, ЯМР ¹³C) спектроскопии.

Была проведена оценка биологической активности синтезированных нами 9-ацетокси-6-(Ar-R')-2-оксо-5-(Ar-R)-1-окса-7-тиаспиро[4.4]нон-4-енов при помощи пакета компьютерных программ PASS. Результаты скрининга представлены в таблице 1.

Таблица 1. Наиболее вероятные виды активности исследуемых соединений.

Соединение	P _a	P _i	Предполагаемое биологическое действие
3a	0,763	0,026	Антисеборейный
	0,732	0,009	Субстрат CYP2C8
	0,708	0,027	Антишемический, церебральный
3f	0,830	0,014	Антисеборейный
	0,667	0,021	Ингибитор фосфатазы
	0,625	0,022	Субстрат CYP2B6
	0,587	0,028	Ингибитор гастрина
3c	0,793	0,005	Субстрат CYP2A6
	0,753	0,008	Субстрат CYP2A
	0,641	0,011	Вазодилататор коронарный
	0,648	0,037	Усилитель экспрессии TP53

Таким образом, разработаны условия синтеза 9-ацетокси-6-(Ar-R')-2-оксо-5-(Ar-R)-1-окса-7-тиаспиро[4.4]нон-4-енов, позволяющие получить конечные продукты с хорошими выходами. На основании данных прогноза можно сделать вывод, что 9-ацетокси-6-(Ar-R')-2-оксо-5-(Ar-R)-1-окса-7-тиаспиро[4.4]нон-4-ены являются потенциально биологически активными веществами, ввиду разнообразного механизма их действия они представляют большой интерес для дальнейшего изучения.

Литература

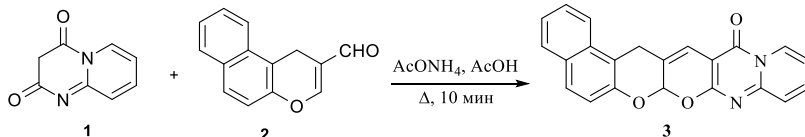
1. Synthetic routes to chiral nonracemic and racemic dihydro- and tetrahydrothiophenes / S. Benetti, C. De Risi, G. P. Pollini, V. Zanirato. // *Chem. Rev.* – 2012 – Vol. 112 – P. 2129–2163.
2. Organocatalytic carbon-sulfur bond-forming reactions / P. Chauhan, S. Mahajan, D. Enders // *Chem. Rev.* – 2014 – Vol. 114 – P. 8807–8864.
3. The Use of Spirocyclic Scaffolds in Drug Discovery / Y. Zheng, C. M. Tice, S. B. Singh // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* - 2014 - Vol. 24 - P. 3673 – 3682.

КАСКАДНАЯ РЕАКЦИЯ 4*H*-ХРОМЕН-3-КАРБАЛЬДЕГИДОВ и 2*H*-ПИРИДО[1,2-*a*]ПИРИМИДИН-2,4(3*H*)-ДИОНОВ: СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ *N*-(ПИРИДИН-2-ИЛ)АКРИЛАМИДА

Семенова И.А., Осянин В.А.

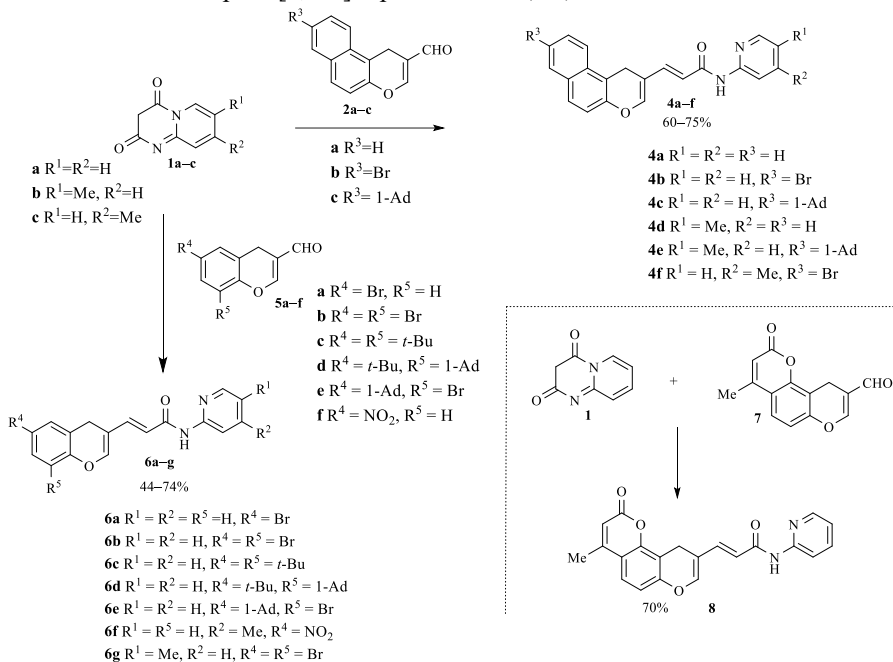
Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244
E-mail: iri.semenova94@gmail.com

Производные 2*H*-пиридо[1,2-*a*]пиримидин-2,4(3*H*)-дионов представляют интерес в качестве исходных соединений для получения флуоресцентных отбеливателей, красителей, а также различных поликонденсированных гетероциклов с ценными биологическими свойствами. Например, среди них выявлены соединения с антимикробной, бронхолитической, противоопухолевой и антиоксидантной активностями. Являясь достаточно сильными СН-кислотами, они способны вступать в различные конденсации по метиленовой группе с электрофильными агентами. В подобных превращениях, как правило, фрагмент 4*H*-пиридо[1,2-*a*]пиримидин-4-она остается незатронутым. Раскрытие данной гетероциклической системы наблюдается крайне редко. Ранее нами было показано, что кратковременное кипячение 2*H*-пиридо[1,2-*a*]пиримидин-2,4(3*H*)-диона **1** и 1*H*-бензо[*f*]хромен-2-карбальдегида **2** в АсОН в присутствии ацетата аммония дает пиридо[1,2-*a*]пиримидинон **3** [1].



В ходе данного исследования мы показали, что длительное нагревание эквимольной смеси 2*H*-пиридо[1,2-*a*]пиримидин-2,4(3*H*)-дионов **1a-c** и 1*H*-бензо[*f*]хромен-2-карбальдегидов **2a-c** или 4*H*-хромен-3-карбальдегидов **5a-f** приводит к образованию производных *N*-(пиридин-2-ил)акриламида **4a-f** и **6a-g** в виде индивидуальных *транс*-изомеров с выходами 44–75%. В конденсацию также был введен 4-метил-2-оксо-2*H*,10*H*-пирано[2,3-*f*]хромен-9-карбальдегид **7** с получением продукта **8**. Реакции проводили в кипящей АсОН в течение 8 ч в присутствии 1.0 экв. ацетата аммония. При использовании пиперидина вместо АсОН₄ выход продукта снижается до 20%. Без использования АсОН₄, а также при кипячении в ацетонитриле или ДМФА реакция не протекала. По-

видимому, катализатор необходим для протекания конденсации Кневенегеля. В то же время предложенный метод не требует использования сильных оснований из-за достаточно высокой СН-кислотности 2*H*-пиридо[1,2-*a*]пиримидин-2,4(3*H*)-дионов.



Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда
(проект №19-13-00421).

Литература

I. V. A. Osyanin, D. V. Osipov, I. A. Semenova, K. S. Korzhenko, A. V. Lukashenko, O. P. Demidov and Yu. N. Klimochkin, *RSC Adv.*, 2020, **10**, 34344.

СИНТЕЗ ФУРИЛЗАМЕЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА АМИНОХРОМЕНКАРБОНИТРИЛОВ И ХРОМЕНОПИРИМИДИНОВ

Скляр А.Е., Пузанов Д.А., Кривенько А.П.

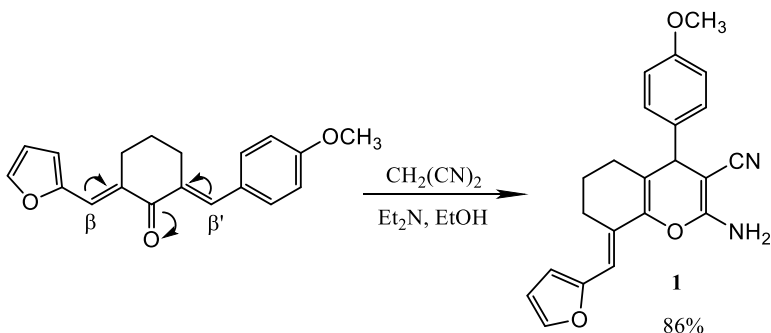
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: annasklyar2502@gmail.com

Аминохроменкарбонитрилы и хроменопиримидиноны обладают широким спектром биологической активности (противораковые, противомикробные) и проявляют иные практически полезные свойства, что предопределяет синтез новых представителей этого ряда. [1, 2]

Известным способом получения аминохроменкарбонитрилов является реакция циклогексадиенонов с различными терминальными заместителями с малоодинитрилом в условиях основного катализа. Использование несимметричных субстратов с неэквивалентными электрофильными центрами приводит к образованию региоизомеров, что создает проблему их разделения. [3]

Одним из подходов к решению этой проблемы является подбор субстрата, позволяющего проводить реакцию региоспецифично. К субстратам такого типа относятся дилиденциклогексаноны, содержащие фурильный и арильный терминальные заместители, в которых фурановый цикл расположен в одной плоскости с $C=C-C=O$ фрагментом (данные PCA) [4], что приводит к регибридизации электронной плотности и как результат предпочтительной атаке нуклеофильного реагента со стороны арилметиленовой группы.

В связи с этим для синтеза 2-амино-8-фуруриден-4-(4-метоксифенил)-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрила (1) нами был выбран 2-фуруриден-6-(4-метоксифенилметилен)циклогексанон. Реакция протекала региоспецифично с образованием целевого продукта с высоким выходом (86%).



В ИК-спектре полученного соединения присутствуют полосы валентных колебаний первичной амина ($3369, 3468 \text{ см}^{-1}$), циано (2190 см^{-1}) групп, сопряженной эфирной связи C-O-C (1027 см^{-1}) с сохранением полос валентных колебаний алицикла, арильного фрагмента и фуранового кольца. Наличие внеплоскостных деформационных колебаний $=\text{CH}$ (931 см^{-1}) свидетельствуют о S-транс-конфигурации.

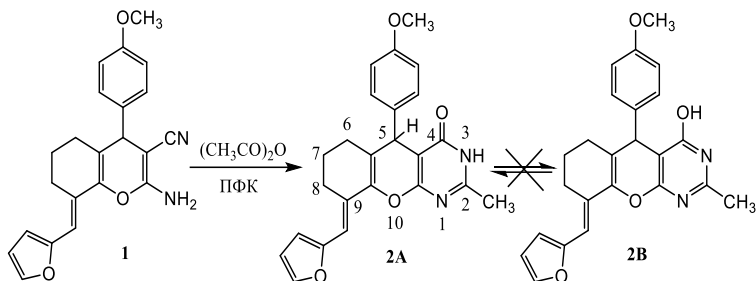
Характеристичными сигналами в спектре ЯМР ^1H являются сигналы протонов H^4 (с., 3.94 м.д.), аминогруппы (уширенный синглет, 7.01 м.д.), винильного протона (с., 6.04 м.д.).

На основании квантово-химического расчета молекулы субстрата методом [RHF/6-31G**] рассчитаны заряды на атоме углерода карбонильной группы, β и β' углеродных атомах, а также вклады их атомных орбиталей в ВЗМО и НСМО и сделан вывод об определяющем влиянии ВЗМО (β : 0.0029 и β' : 0.147), что объясняет направление нуклеофильной атаки и свидетельствует об орбитальном контроле реакции.

Наличие амина и цианогрупп в вицинальном положении аминохроменкарбонитрилов благоприятно для аннелирования гетероциклических систем (кипячение с уксусным ангидридом и концентрированной серной кислотой).

Полученный нами 2-амино-8-фурфуриден-4-(4-метоксифенил)-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрил (**1**) впервые введен в эту реакцию. Присутствие серной кислоты привело к сильному осмолению реакционной смеси в связи с ацидофобностью фурана. Успешное течение реакции стало возможным при замене серной кислоты на мягкую и не обладающую окислительными свойствами полифосфорную, что привело к

образованию 9-(фуран-2-илметилиден)-2-метил-5-(4-метоксифенил)-3,5,6,7,8,9-гексагидро-4Н-хромено[2,3-d]пиримидин-4-она (2) с выходом 62%.



В ИК-спектре продукта 2 отсутствует полоса поглощения цианогруппы, характерная для исходного соединения и появляются полосы NH (3413 см^{-1}), карбонильной группы (1683 см^{-1}).

В ЯМР ^1H спектре отмечены сигналы протонов 2- CH_3 (с. 2.32 м.д.) и NH групп (с. 13.03 м.д.), а в спектре ЯМР ^{13}C атомов углерода метильной (20.99-21.21 м.д.) и карбонильной групп ($165.2 - 165.3 \text{ м.д.}$).

Спектральные данные свидетельствуют о лактамной форме аннелированного фрагмента соединения 2А.

Наличие в составе полученных соединений фармакофорных фрагментов (фуранового, хроменового, пиримидинового) предполагает их биологическую активность. Использование компьютерной предикт-программы PASS свидетельствует о возможном наличии антимикробной и цитотоксической активности.

Литература

1. Hawas U.W., Al-Omar M.A., Amr A.E., Hammam A.G. // American Journal of Applied Sciences. 2011. 8. P. 945- 952
2. Fouad S. A., Hessein, S.A., Abbas, S. Y., Farrag, A.M., Ammar, Y.A. // Croat. Chem. Acta. 2018, 91 (1). P. 99-108.
3. Скляр А.Е, Кривенько А.П. // Межвуз. сборник науч. трудов XIV Всерос. конф. молодых ученых с междунард. участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов. 2020. С. 73-75.
4. Вацадзе С.З., Голиков А.Г., Кривенько А.П., Зык Н.В. // Успехи химии. 2008. Т.77, №8. С.707-727.

ФУРАН-2(3*H*)-ОНЫ КАК ПЛАТФОРМЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В СИНТЕЗЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ

Тихомолова А.С.¹, Майорова О.А.², Егорова А.Ю.¹

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

²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов
Российской академии наук
410049, г. Саратов, проспект Энтузиастов, 13
E-mail: bondartsova.alexandra@yandex.ru

Фуран-2(3*H*)-оны и их производные являются ключевыми субъединицами биологически активных систем и проявляют многообещающие перспективы, связанные со структурным разнообразием.

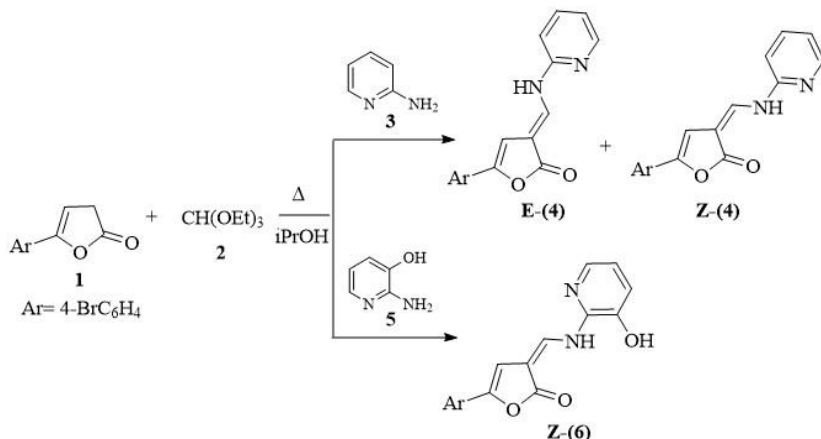
Одним из наиболее развивающихся направлений в синтетической органической химии является применение ортоэфира как электрофильной частицы в реакциях конденсации, позволяющих внести дополнительный атом углерода в структуру соединения. В периодической печати показано, что комбинация ортоэфира в реакциях с аминами различных классов и метиленактивными компонентами позволяет получать енаминовые производные, которые обладают высокой химической активностью [1].

3-(Гет)ариламинометилиденные производные на основе 3*H*-фуран-2-она, имеют высокий синтетический потенциал, связанный с двойственной реакционной способностью, что позволит значительно усовершенствовать методы направленного синтеза кислород-, азотсодержащих гетероциклических систем, содержащих фрагменты, близкие по строению природным алкалоидам и большинству фармацевтических препаратов. Однако, данный класс соединений является малоизученным, отсутствуют сведения о надежном способе получения и химического поведения в реакциях с нуклеофильными реагентами. Таким образом, синтез подобных систем является актуальной задачей на сегодняшний день.

В основу исследования заложено изучение способности 3*H*-фуран-онов генерировать многофункциональные субстраты – 3-(гет)ариламинометилиден-3*H*-фуран-2-оны посредством каскадной *one-pot* реакции с ортоэфиром и аминами гетероциклического ряда.

Так, при введении в трехкомпонентную реакцию 5-(4-бромфенил)-3*H*-фуран-2-она (**1**), триэтилортоформиата (**2**) и гетероароматических аминов – 2-аминопиридина (**3**) и 3-гидрокси-2-аминопиридина (**5**) в условиях

термической активации реакционной смеси приводит к образованию 5-(4-бромфенил)-3-[(R-гетамино)метилен]фуран-2(3H)-онов (**4,6**).



Отличительной особенностью превращения с 3-гидрокси-2-аминопиридином является высокая скорость протекания реакция-5 минут, что, вероятно, связано с электронодонорным влиянием OH-группы пиридинового фрагмента на увеличение нуклеофильных свойств аминогруппы.

На основании комплекса методов ИК- и ЯМР-спектроскопии показано, что полученные системы существуют в растворе и в матрице КВг в виде смеси (Z)- и (E)-изомеров, соотношение (Z)- и (E)-форм зависит от природы растворителя, а скорость обмена между двумя формами зависит от кислотно-основных свойств среды, квантовохимическими методами определены их барьеры вращения [2]. Однако, в случае реакции с 3-гидрокси-2-аминопиридином продукт (**6**) существует в растворе (DMSO-*d*₆) в Z-форме, присутствие E-конформера не обнаружено. Что объясняется, вероятно, дополнительными внутримолекулярными взаимодействиями между протоном OH-группы, протоном NH-группы и атомом кислорода фуранового кольца.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ 19-33-60038.

Литература

1. A. N. Pyrko. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2010, **46**(12), 1843–1847.
2. Osipov A.K., Anis'kov A.A., Grinev V.S., Yegorova A.Y. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 2017, **55**(8), 730–737.

ГЛИКОЗИЛИРОВАНИЕ РЯДА ФЕНОЛОВ МЕТОДОМ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Уржаткина А.С., Цикалова В.Н.

Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО
«КФУ им. В.И. Вернадского»,
295007, Республика Крым, г. Симферополь, пр-т Вернадского, 4
E-mail: antonina.sergeeva.1995@mail.ru

Метод межфазного катализа уже давно зарекомендовал себя как эффективный метод синтеза в органической химии. Более того он стал использоваться и в более узком направлении синтетической химии таком, как углеводный синтез. Для систем «жидкость–твердое тело» наряду с краун-эфирами олигоэтиленгликоли и полиэтиленгликоли являются эффективными межфазными катализаторами в реакциях нуклеофильного замещения [1-3].

Так, в научной работе [4] на модельной реакции межфазного гликозилирования фенола α -D-глюкозаминилхлоридом **1** в безводном ацетонитриле с использованием в качестве катализатора полиэтиленгликоля ПЭГ-1500 и в качестве основания безводного карбоната калия, было показано, что ПЭГ на ряду с 15-краун-5 и ароматическими краун-эфирами является эффективным катализатором β -глюкозаминилирования фенолов. Также было установлено, что наилучший выход фенилгликозида **2** достигался в случае использования 3-кратного мольного избытка фенола при 4,5-кратном мольном избытке безводного основания и мольных 10% ПЭГ в безводном ацетонитриле. Наряду с *O*-арилгликозидами ПЭГ-1500 использовался для получения региоизомерных *N*- и *S*-арилгликозидов **3** (рис.1). В основе реакции было взаимодействие гликозил-донора **1** и 2-меркаптобензимидазола в среде безводного ацетонитрила при использовании 4,5-кратного избытка твердого карбоната калия и 10 моль% ПЭГ-1500 [5].

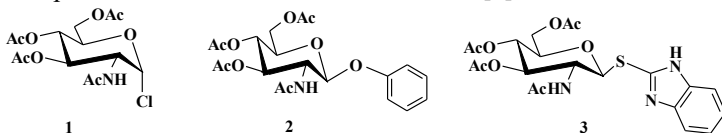


Рис.1. Структуры ряда сахаров.

В продолжение исследований по изучению эффективности катализатора полиэтиленгликоля в углеводном синтезе, нами было проведено гликозилирование ряда фенолов. В качестве гликозил-донора был использован 2-ацетидамо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозилхлорид **1**, в качестве фенолов были выбраны 4-метоксифенол, 2-метоксифенол, 4-хлорфенол, 3,5-диметил-4-хлорфенол, 4-*tert*-бутилфенол. Синтез осуществлялся при соотношении реактивов α -хлорида **1** и фенола 1:1, а карбоната калия 4,5:1 к α -хлориду **1** при катализе полиэтиленгликолем с молекулярной массой 1500 в соотношении к гликозил-донору 0,1:1. Синтезы проводили в кипящем дихлорметане. Конечные гликозиды выделяли одинаково кристаллизацией из изопропилового спирта.

В случае реакции гликозилирования двух изомерных фенолов *n*- и *o*-метоксифенолов результаты существенно различались. Для фенола с заместителем в *n*-положении гликозилирование прошло полностью в течение 5,5 часа с выходом соединения **4** 76%. В то время как для гваякола процесс гликозилирования не наблюдался, а продуктом реакции был 2-метил-(3,4,6-три-*O*-ацетил-1,2-дидезокси- α -D-глюко-пирано)-[2,1-*d*]-2-оксазолин **5**, как производное побочной реакции (рис.2). Вероятно, имеют место стерические затруднения при нуклеофильной атаке фенола, имеющего заместитель во втором положении.

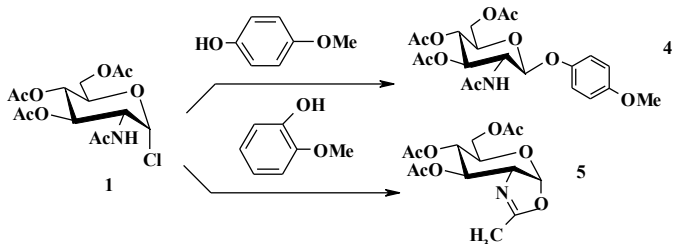


Рис. 2. Схема гликозилирования *n*- и *o*-метоксифенолов.

Для остальных фенолов реакции гликозилирования прошли единообразно (рис. 3). Для *n*-хлорфенола выход гликозида **6** составил 53%, для 3,5-диметил-4-хлорфенол выход гликозида **7** составил 58%, а для 4-*tert*-бутилфенола выход гликозида **8** составил 45%. В этом эксперименте выход гликозида **8** был ниже, чем в научной работе [6], где был использован метод МФК в системе «жикость-жидкость» в присутствии VnEt_3NCl . Выход соединения **8** в тех условиях при аналогичном выделении составил 75%. В ПМР-спектре *O*- β -4-*tert*-бутилфенилгликозида **8** идентифицированы сигналы протонов

углеводного фрагмента и ароматической группы. В частности, сигнал аномерного протона определен как дублет и имеет химический сдвиг 5,2 м.д. с КССВ равной 8 Гц, характерной для *O*-β-арилгликозидов. Четыре ацетильные группы определяются синглетами в области 1,95–2,07 м.д. Протоны фенильной группы представлены двумя дублетами с химическими сдвигами 6,92 и 7,29 м.д.

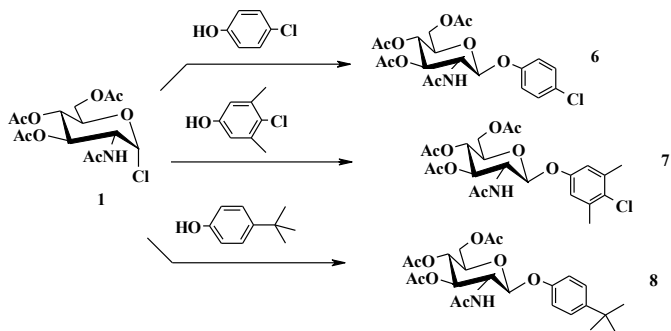


Рис. 3. Схема гликозилирования 4-хлорфенола, 3,5-диметил-4-хлорфенола и 4-*tert*-бутилфенола.

В целом, данное исследование показало перспективность дальнейшего использования полиэтиленгликолей как катализаторов межфазного катализа.

Литература

1. Демлов, Э. Межфазный катализ / Э. Демлов, З. Демлов. – М.: Мир, 1987. – 482 с.
2. Межфазное гликоамилирование фенолов, катализируемое полиэтиленгликолем / В.О. Курьянов, У.С. Прискока, Т.А. Чупахина [и др.] // Биоорганическая химия. – 2005. – Т. 31, № 3. – С. 335–336.
3. Ароматические краун-эфиры как катализаторы синтеза β-арилгликозидов *N*-ацетилглюкозамина в межфазных условиях / Т.А. Чупахина, В.О. Курьянов, В.Я. Чирва [и др.] // Биоорганическая химия. – 2004. – Т. 30, № 3. – С. 334–336.
4. Лущик, А.А. Изучение межфазной реакции гликозилирования фенола α-D-глюкозаминилхлоридом при катализе полиэтиленгликолем / А.А. Лущик, В.О. Курьянов // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2011. – Т. 24, №1. – С. 207–213.
5. Чупахина, Т.А. Особенности межфазного каталитического гликозилирования 2-меркаптобензимидазола / Т.А. Чупахина, В.О. Курьянов // Биоорганическая химия. – 2020. – Т. 46, №6 – С. 792–796.
6. Синтез β-*n*-алкилфенилгликозидов *N*-ацетилмурамоил-L-аланил-D-изоглутамина / А.Е. Земляков, В.Н. Цикалова, В.В. Цикалов [и др.] // Журн. орг. та фарм. хімії. – 2004. – Т. 2, Вип. 3(7). – С. 17–20.

**Секция
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И
ХИМИЧЕСКАЯ ЭКОЛОГИЯ**

СОРБЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ НА НАНОЧАСТИЦАХ МАГНЕТИТА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И ХИТОЗАНОМ МЕТОДОМ LbL

Демидова А.С., Кузнецова Е.В., Казиминова К.О., Штыков С.Н.

Саратовский национальный исследовательский государственный
университет имени Н.Г.Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: DAS333@yandex.ru, Evgeniya1709Kyznetsova@yandex.ru

Разнообразные виды синтетических красителей широко применяют в многообразных промышленных технологиях для окрашивания изделий из любых материалов с целью их защиты, придания привлекательности пластическим массам, тканям, пищевым продуктам. Красители выполняют роль аналитических реагентов и индикаторов в химическом анализе и молекулярных зондов в биологии, медицине, молекулярной спектроскопии, химии растворов. В результате они попадают в сточные и природные воды и загрязняют окружающую среду. Их содержание в различных объектах нормируется, следовательно, концентрация в них также должна контролироваться. В ряде случаев их содержание в объекте, например таблетке фармпрепарата, так мало, что требует концентрирования. Одним из перспективных методов концентрирования является магнитная твердофазная экстракция (МТФЭ), основным преимуществом которой является быстрое отделение магнитного сорбента от маточного раствора, связанное с суперпарамагнитными свойствами магнитных наночастиц (МНЧ). Поверхность МНЧ для улучшения их устойчивости в растворе и улучшения сорбционных свойств обычно модифицируют (функционализируют). В связи с этим основной задачей развития метода МТФЭ является изучения способов модификации поверхности МНЧ и изучение параметров сорбции и концентрирования аналитов. Красители в этом случае являются хорошими модельными соединениями.

В качестве магнитного материала в настоящей работе выбран магнетит, технология получения наночастиц которого методом химического соосаждения, описана ранее [1-4].



В предыдущих исследованиях для модификации магнетита применяли либо катионные ПАВ [2], либо катионные полиэлектролиты, такие как полиэтиленимин [3] или хитозан [4]. В данной работе для модификации нами выбран анионный полиэлектролит – полиакриловая кислота (ПАК). Изучена сорбция родамина С, который в растворе в зависимости от рН может быть катионом или цвиттерионом и эритрозин, способный существовать в виде аниона или дианиона (рис.1, а, б). Структура элементарного звена ПАК показана на рис.2.

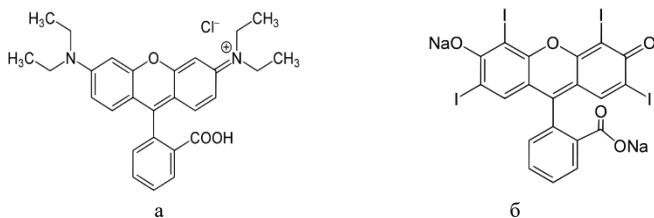


Рис 1. Структурные формулы родамина С (а) и эритрозина (б).

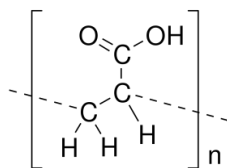


Рис. 2. Структура звена ПАК

Для установления оптимальных условий сорбции указанных красителей МНЧ, функционализированных ПАК, оценивали влияние рН-среды, времени перемешивания раствора красителя с сорбентом, массы сорбента и концентрации красителя. Остаточную концентрацию красителей в маточном растворе определяли измерением оптической плотности раствора при 595нм и 522нм на спектрофотометре Шимадзу 1800 (Япония) для родамина С и эритрозина, соответственно.

Экспериментальное изучение сорбционной способности красителей при различных рН проведено в буферных ацетатно-аммиачных растворах в интервале рН 3-11 и установлено, что оптимальным условием для извлечения родамина С на МНЧ-ПАК является рН 9, эритрозина на МНЧ-ПАК – рН 3-4, соответственно.

На следующем этапе работы оценивали влияние времени перемешивания в процессе сорбции синтетических красителей в

интервале от 5 до 60 минут. Показано, что оптимальными условиями количественного извлечения на МНЧ-ПАК родамина С и эритрозина на уровне 90-95% являются 15 и 60 минут, соответственно.

Важную роль в процессе сорбции синтетических красителей играет масса сорбента. В ходе эксперимента установлено, что оптимальной является 8 мг МНЧ-ПАК для эритрозина, 79 мг МНЧ-ПАК – для родамина С, соответственно.

Для изучения влияния исходной концентрации красителей на сорбционную способность модифицированных магнитных наночастиц был выбран диапазон концентраций в интервале от $0,5 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. В ходе эксперимента установлено, что оптимальная концентрация для количественного извлечения родамина С и эритрозина на уровне 95% составляет $0,5 \cdot 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Таким образом, установлено, что магнитные наночастицы, модифицированные полиакриловой кислотой, являются универсальным сорбентом, подходящим как для катионных, так и для анионных красителей. Модификация МНЧ анионным полиэлектролитом ПАК позволила сорбировать оба красители на уровне 90-95% в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-6}$ - $5 \cdot 10^{-5}$ М при рН 3-4 эритрозин и при рН 9 родамин С.

Литература

1. 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. Вып. 4. С. 27-35.
2. Егунова О.Р., Решетникова И.С., Казмирова К.О., Штыков С.Н. Магнитная твердофазная экстракция и флуориметрическое определение некоторых фторхинолонов // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 1. С. 31-42.
3. Егунова О.Р., Решетникова И.С., Герман С.В., Казмирова К.О., Хабибуллин В.Р., Желобницкая Е.А., Штыков С.Н. Сорбционно-флуориметрическое определение эррофлоксацина с применением наночастиц магнетита модифицированных полиэтиленгликолем // Изв. Саратовск. ун-та. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16. № 1. С. 48-52.
4. Казмирова К.О. Штыков С.Н. Синтез и функционализация магнитных наночастиц магнетита хитозаном // Изв. Саратовск. ун-та. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18. № 2. С. 126-133.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 21-13-00267).

ЭЛЕКТРОД НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗОВАННОГО БРОМКРЕЗОЛОВОГО ПУРПУРНОГО: ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Жупанова А.С., Зиятдинова Г.К.

Химический институт им. А.М. Бутлерова,
Казанский федеральный университет
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18
E-mail: Zhupanova.Nastya@mail.ru

Химически модифицированные электроды являются одним из активно развиваемых направлений современной электроаналитической химии. Широкий круг модификаторов различной природы позволяет управлять свойствами электродной поверхности, что обеспечивает селективность и чувствительность отклика целевых аналитов. Среди разнообразия модификаторов следует выделить электрополимеризованные покрытия на основе красителей трифенилметанового ряда, содержащие в своей структуре фенольные фрагменты. Электрополимеризация таких красителей приводит к формированию непроводящих покрытий. Поэтому для обеспечения достаточной проводимости электрода в качестве подложки применяют углеродные наноматериалы (нановолокна, нанотрубки).

Разработан стуюклоглеродный электрод с послойной модификацией функционализированными полиаминобензолсульфоной кислотой одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТф) и электрополимеризованным бромкрезоловым пурпурным. Покрытие поли(бромкрезолового пурпурного) получали с помощью потенциодинамического электролиза. Установлено, что электроокисление бромкрезолового пурпурного протекает необратимо и сопровождается уменьшением токов окисления по мере увеличения числа циклов сканирования потенциала, что свидетельствует о формировании непроводящего покрытия и характерно для фенольных соединений. Свойства получаемого полимерного слоя зависят от условий проведения электролиза и природы аналита, для определения которого создается электрод, поэтому найдены условия электрополимеризации бромкрезолового пурпурного, используя в качестве стандарта смесь феруловой кислоты и ванилина. Варьируя рН фонового электролита, концентрацию мономера, число циклов и скорость сканирования потенциала, электрохимическое окно поляризации рабочего электрода, установлено, что электрополимеризацию бромкрезолового пурпурного

следует проводить 10-кратным циклированием потенциала в диапазоне от 0.1 до 1.2 В со скоростью 100 мВ/с из 25 мкМ раствора мономера в среде фосфатного буферного раствора pH 7.0. Такая модификация обеспечивает статистически достоверное увеличение токов окисления феруловой кислоты и ванилина по сравнению с СУЭ и ОУНТф/СУЭ. Разность потенциалов окисления при этом составляет 170 мВ.

Электрод охарактеризован методами циклической вольтамперометрии, электрохимического импеданса и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что полимерное покрытие имеет складчатую структуру, что приводит к формированию пор и каналов на электродной поверхности и увеличению ее шероховатости. Это, в свою очередь, приводит к достоверному увеличению электроактивной площади поверхности электрода, что подтверждается данными циклической вольтамперометрии (42 ± 1 мм² по сравнению с 13.6 ± 0.2 мм² для ОУНТф/СУЭ и 8.2 ± 0.1 мм² для СУЭ). Данные спектроскопии электрохимического импеданса свидетельствуют об увеличении скорости переноса электрона на поли(бромкрезоловый пурпурный)/ОУНТф/СУЭ по сравнению с СУЭ ($R_{et} = 10.1 \pm 0.2$ кОм и 72 ± 3 кОм соответственно).

Возможность аналитического применения предложенного электрода показана на примере одновременного вольтамперометрического определения феруловой кислоты и ванилина. Для этого использована дифференциально-импульсная вольтамперометрия. Варьирование параметров импульса показало, что максимальные токи окисления аналитов регистрируются при амплитуде импульса 75 мВ и времени импульса 25 мс. Диапазоны определяемых содержаний составляют 0.1-5.0 и 5.0-25 мкМ для обоих аналитов с пределами обнаружения 72 и 64 нМ соответственно. Показана селективность отклика электрода в присутствии типичных мешающих компонентов (неорганических ионов, сахаридов и аскорбиновой кислоты), а также галловой и ванилиновой кислот. Предложенный вольтамперометрический подход апробирован на экстрактах ванили и сопоставлен с данными независимого хроматографического определения.

Таким образом, электрод на основе поли(бромкрезолового пурпурного) характеризуется простотой изготовления, экономичностью, чувствительностью и селективностью отклика на структурно родственные фенольные соединения и надежностью получаемых результатов, что позволяет использовать его для скрининга образцов ванили и ее экстрактов.

ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРОКСИДАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПИРОГАЛЛОЛА В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Изнайрова М.Д., Кандагура Е.А., Вяткина О.В.

Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО
«КФУ имени В. И. Вернадского»
295007, Республика Крым, Симферополь, пр. Ак. Вернадского 4
E-mail: iznairovamariya@mail.ru

ВВЕДЕНИЕ: Практическое применение пирогаллола основано на его способности легко окисляться под воздействием таких агентов как кислород и различные АФК в том числе (H_2O_2), солей Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ag^+ и другими окислителями. В результате, как правило, образуются окрашенные соединения, что дает обширные возможности для регистрации аналитического сигнала оптическими методами, в случае количественного определения, а так же визуальной оценки при качественном определении. Активные формы кислорода (АФК) чаще всего формируются в каталитических системах под воздействием таких катализаторов как ионы металлов переменной степени окисления либо ферментов оксидоредуктаз, что открывает перспективы применения пирогаллола в качестве аналитического реагента в кинетических методах анализа. Однако, в химическом анализе реакции ферментативного окисления пирогаллола не имеют широкого распространения по ряду причин, среди которых как проблемы воспроизводимости результатов из-за сложности контроля активности фермента [1]. Наиболее известной является методика Вильштетера, основанная на количественном окислении пирогаллола, под действием пероксидазы до пурпурогаллина, которая позволяет оценивать пероксидазную активность в растительных субстратах [2]. Если же в аналитических системах концентрацию фермента сделать «const», то указанную аналитическую реакцию можно использовать для количественного определения. Преимуществом такого способа определения по сравнению с большинством других существующих методик является отсутствие стадии экстракции аналита, что уменьшает погрешность определения. Однако возникает проблема поддержания активности фермента постоянной. Как правило, в водных экстрактах нативные растительные пероксидазы теряют 50% своей активности, в течение двух часов контакта с воздухом вследствие протекания побочных реакций с другими компонентами растительных клеток [1]. Одним из способов стабилизации и повышения активности ферментов является их иммобилизация на подложках. Методом

физической сорбции пероксидазы, выделенной из корнеплода редьки черной на силикагеле, нами был получен материал с пероксидазной активностью выше чем у нативного фермента на два порядка и стабильной в течении двух месяцев. Таким образом задачей нового исследования стала разработка методики количественного определения пирогаллола основанной на его каталитическом окислении в присутствии ферментного препарата с пероксидазной активностью.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ: Приготовили ферментный препарата с пероксидазной активностью по методике изложенной в [2]. В химические стаканы поместили по 1 г порошка препарата. Добавили водные растворы пирогаллола с различными концентрациями ($V=20$ мл). Далее прилили пероксид водорода до концентрации ($C=0,05$ моль/л.). Таким образом, получили серию окислительных систем (II), которую оставляли на 10 мин. По истечению времени инактивировали 1M H_2SO_4 . Окрашенные в разноинтенсивные цвета растворы фильтровали, после измеряли их оптические плотности при длине волны $\lambda = 525$ нм, толщина оптического слоя $l=2$ см. Построили калибровочные зависимости оптических плотностей фотометрируемых растворов от концентрации пирогаллола в водных растворах после каталитического окисления. Рассчитали уравнения калибровочных прямых. В тестовой серии из пяти растворов с одинаковыми концентрациями пирогаллола, определяли воспроизводимость аналитического сигнала ($\bar{Y}_{a\pm} \epsilon_y$) и рассчитывали погрешность определения Δy . После чего сравнивали метрологические характеристики тестируемой методики с методом Вильштетера.

Калибровочные кривые были аппроксимированы уравнениями типа $y=bx+a$. Значения параметров a и b и их доверительные интервалы указаны в табл. 1

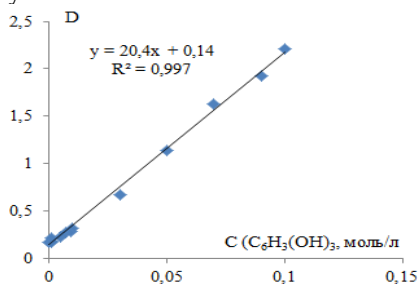


Рис.1. Зависимость оптической плотности раствора (D) от концентрации пирогаллола (методика Вильштетера). Система (I)

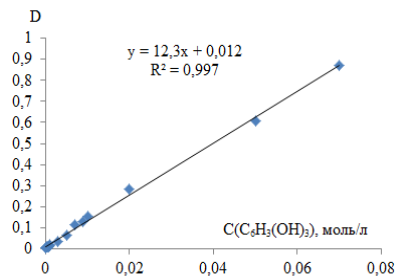


Рис.2. Зависимость оптической плотности раствора (D) от концентрации пирогаллола в тестовой системе. Система (II)

Расчеты показали, что, несмотря на более высокую чувствительность определения по Вильштетеру (система I), в предложенной нами методике предел обнаружения ниже. Полученные калибровочные прямые использовали для оценки воспроизводимости аналитического сигнала в серии стандартных растворов.

Таблица 1

Параметры калибровочных графиков для методик фотоколориметрического определения пирогаллола в водных растворах

Система №	Параметры калибровочной прямой				C _(min) , моль/л
	a	ε _a	b	ε _b	
I (рис.1)	0,14	0,01	20,4	0,2	1,6·10 ⁻⁴
II (рис.2)	0,01	4·10 ⁻³	12	0,2	1,0·10 ⁻⁴

Для системы I результат характеризуется относительной погрешностью ($\Delta_{\text{I}}=46\%$), что недопустимо в количественной фотоколориметрии. Такой разброс значений по-видимому связан с низкой стабильностью нативного фермента в окислительных системах. Имобилизация фермента на силикагеле повышает устойчивость активности фермента и, как следствие, воспроизводимость аналитического сигнала в окислительных системах на порядок ($\Delta_{\text{II}}=4\%$)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

Разработана методика ферментативного определения концентрации пирогаллола, основанная на фотоколориметрической индикации продуктов его окисления пероксидом водорода. Установлено, что рабочий интервал концентраций аналита в методике $9 \cdot 10^{-5}$ - $7 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Оценка воспроизводимости показала, что разработанная методика полностью удовлетворяет требованиям метода фотоколориметрии как для количественного определения пирогаллола так и определения активности фермента по данному субстрату.

Литература

1. Вяткина О. В. Анализ проблемы определения активности ферментных препаратов /О.В. Вяткина, В.Ю. Бажин, Д.Д. Александрова // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия. – 2019. – Т.5(71), №4. – С. 248-261.
2. Селибер, Г. Л. Большой практикум по микробиологии / Г. Л. Селибер. – М. : Мир, 1962. – 492с

СИНТЕЗ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК АНТИМОНИДА ИНДИЯ

Казимирова К.О., Цветкова О.Ю., Лазарев С.А.

Саратовский национальный исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
ООО "НПП Волга"
410033, г. Саратов, просп. 50 лет Октября, 101
E-mail: smirnovatd@mail.ru

Введение. Высокая подвижность валентных электронов и узкая запрещенная зона полупроводниковых квантовых точек антимонида индия позволяет их использовать в оптоэлектронике, при конструировании светодиодов, в качестве люминофоров в видимой области спектра. Способность коллоидных квантовых точек существовать в форме растворов и золей предоставляет интерес для развития принципиально новых технологий синтеза наночастиц. Кроме этого, квантовые точки этой группы полупроводников обладают большой осциллирующей силой оптических переходов, что приводит к очень короткому времени рекомбинации пар электрон-дырка и связано с высокой когерентностью объема оптического возбуждения, в несколько раз превышающего объем отдельного атома.

Целью работы является синтез и изучение некоторых свойств наночастиц на основе антимонида индия InSb. Образцы исследуемых квантовых точек синтезированы по известной методике, предложенной в работе [1] в кипящем слое безводного олеиламина. В качестве прекурсоров индия и сурьмы использовали ацетат и хлорид индия в соотношении 4:1 и бис(триметилсилиламид) сурьмы. Добавка ацетата индия способствовала минимизации агрегационных процессов наночастиц. Реакцию проводили в среде аргона в течение 20 мин. Охлаждение реакционной смеси использовали для предотвращения процесса агрегации образующихся квантовых точек. Синтез осуществляли в лаборатории ФГУП «Научно-исследовательский институт прикладной акустики», Дубна, Россия.

Форму и средние диаметры синтезированных наночастиц исследовали методом трансмиссионной электронной микроскопии с помощью просвечивающего микроскопа. Установлены средний диаметр наночастиц

4.5 – 5.5 нм и полигональная, с преобладанием трёх-четырёхгранной, формы.

Элементный анализ квантовых точек контролировали рентгеновским микроанализом на сканирующем электронном микроскопе MiraII LMU, оснащённом системой энергодисперсионных спектрометров INCAEnergy 350 (TESCAN, Чехия). Процентный состав индия и сурьмы в КТ по данным рентгеновского микроанализа соответствовал теоретической стехиометрии $\text{In:Sb} = 1:1$. Примеси других элементов составляли уровень следовых количеств, что подтвердило химическую чистоту синтезированных квантовых точек.

Флуоресцентные свойства наночастиц антимионда индия изучали с помощью флуориметра с монохроматором типа ЗМР и регистрацией излучения - ИК-фотоприёмным устройством фирмы «AIBI». Нами установлено, что интенсивность люминесценции наночастиц InSb при комнатной температуре незначительная, что согласуется с литературными данными [2]. Квантовый выход не превышает 1%, а максимум люминесценции лежит в области 1040 нм. Согласно литературным данным, модификация поверхности квантовых точек будет сопровождаться возрастанием интенсивности люминесценции.

Измерения на электронных микроскопах проводили в лабораториях ИБФРМ РАН, Саратов (ПЭМ) и Института наноструктур и биосистем СГУ, Саратов (СЭМ).

Научное руководство работы – заслуженный деятель науки РФ, д.х.н., профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Саратовского госуниверситета Штыков С.Н., д.х.н., профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Саратовского госуниверситета Смирнова Т.Д.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-07-00307-а.

Литература

1. Liu W., Chang A.Y., Schaller R.D., Talapin D.V. Colloidal InSb Nanocrystals // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 20258–20261.
2. Z. Hens, J. De Roo. Atomically Precise Nanocrystals // J. Amer. Chem. Soc. 2020. V. 142, P.15627-15637. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c05082>.

СИНТЕЗ И САМООРГАНИЗАЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СУЛЬФИДА СВИНЦА

Казимирова К.О., Цветкова О.Ю., Лазарев С.А.

Саратовский национальный исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: smirnovatd@mail.ru
ООО "НПП Волга"
410033, г. Саратов, просп. 50 лет Октября, 101

Введение. Наноматериалы на основе халькогенидов свинца вызывают большой интерес в связи с узкими запрещенными зонами, регулируемые размером квантовых точек и высокой устойчивости к окислению, обеспечивающей более продолжительный срок работы электронных устройств на их основе в различных областях оптоэлектроники и сенсорики. Особое внимание к квантовым точкам сульфида свинца связано с невысокой токсичностью прекурсоров, используемых в ходе синтеза, а также разнообразием возможной морфологии частиц в зависимости от применяемой методики синтеза.

Коллоидный синтез квантовых точек сульфида свинца проводят в водной, неводной средах и их смесях [1-3], используя в качестве прекурсора свинца его соль олеиновой кислоты, которая, в то же время, выполняет роль стабилизатора, ограничивающего рост кристаллов. Известно из литературы, что в качестве прекурсора анионов серы используют органические соединения (тиоацетамид, бис(триметилсилил)сульфид, тиомочевину, ацетилтиомочевину, цистеин, дигидролипоевую кислоту, металлоорганические соединения серы и др.), а также неорганические (тиосульфат натрия, сульфид натрия, сероводород), образующие в растворе в результате гидролиза сульфид-ионы. Авторы [1-3] предлагают в качестве прекурсора серы использовать ее раствор в координирующих или некоординирующих органических растворителях, мотивируя свой выбор минимальной токсичностью, дешевизной и простотой методики. Указанные преимущества играют определяющее значение для промышленного синтеза, поэтому *целью настоящей работы* явилось изучение влияния на распределение по размерам, средний диаметр квантовых точек сульфида свинца, полученных при растворении серы в среде часто используемого сольватирующего растворителя октадецена и в несольватирующем растворителе уайт-спирита, сведения о котором отсутствуют в литературе.

Реагенты. Реактивы для синтеза квантовых точек: оксид свинца (II) (о.с.ч) ТУ 6-09-5382-88); уайт-спирит (ГОСТ 3134-78); кислота олеиновая (ч.) ТУ 6-09-5290-86); сера элементарная (о.с.ч.) ТУ 6-09-2546-77; толуол (ч.д.а), ГОСТ 5789-71; спирт этиловый 95 %, ТУ 6-09-1710-77.

Аппаратура. Лабораторные весы ВК-300; колбонагреватель ESB-41100 в комплекте с лабораторным регулятором напряжения ES-2100; ротаметр для регулирования скорости подачи газа, трехгорлая колба КГУ-3-1-100-29/32-14/23-14/23, центрифуга СМ-50М.

Элементный состав наночастиц на подложке определяли рентгеновским микроанализом на сканирующем электронном микроскопе Mira II LMU, с погрешностью не более одного процента. Контроль размеров и формы квантовых точек проводили методом трансмиссионной электронной микроскопии на просвечивающем микроскопе Libra-120 (CarlZeiss, Германия) по принятой для квантовых точек методологии.

Спектр люминесценции квантовых точек получен с использованием монохроматора типа ЗМР и регистрацией излучения – ИК-фотоприёмным устройством фирмы «АІВІ».

Коллоидный синтез квантовых точек PbS проводили, согласно методике [5-7], в среде безводных растворителей – уайт-спирита или октадецена. В качестве прекурсоров использовали олеат свинца и раствор элементарной серы в исследуемом растворителе.

Температуру синтеза квантовых точек варьировали в интервале от 100 до 200 °С, время синтеза - от 10 до 1200 сек. В трехгорлую колбу помещали 15 мл раствора прекурсора свинца, затем в реакционную среду вводили 1 мл раствора прекурсора серы заданной концентрации. Смесь выдерживали до появления окраски, характерной для сульфида свинца и останавливали реакцию синтеза, поместив колбу на ледяную баню.

Обсуждение результатов. Растворитель уайт-спирит, обладающий низкой предельной растворимостью для серы и создающий специфические условия прохождения реакции образования сульфида свинца, при высокой температуре (200 °С), обеспечивает малую скорость кристаллизации и создает условия для прохождения всех стадий процесса от образования зародышей до созревания кристаллов. Размеры квантовых точек, полученных при использовании разных концентраций раствора серы в уайт-спирите и варьирования температуры, различаются незначительно от 2 до 5 нм.

Использование в качестве прекурсора раствор серы в октадеcene, в котором растворимость серы велика, приводило к резкому росту скорости процесса. В отличие от применения уайт-спирита, наночастицы сульфида свинца в среде октадецена имеют больший средний диаметр со

значительным разбросом по размерам и заметным разнообразием по форме.

Резкий рост скорости процесса образования квантовых точек PbS объясняется взаимодействием серы с октаэдром, которое приводит серу в состояние, подобное в H_2S , а также сорбцией продукта их взаимодействия на гранях растущих кристаллов. В результате отмечается трансформация кубической структуры кристалла в гексапод. Увеличение концентрации свинца в реакционной среде при прочих одинаковых условиях приводит к незначительному ускорению процесса синтеза, т.е. лимитирующей стадией является состояние в растворе серы.

Заключение. Проведен синтез и изучена самоорганизация коллоидных квантовых точек сульфида свинца при использовании в качестве растворителя серы уайт-спирита, варьировании концентрации прекурсоров и температуры процесса. Предложен метод синтеза указанных квантовых точек с использованием в качестве растворителя безводного уайт-спирита при температуре $200^{\circ}C$, который позволил получить наночастицы полигональной формы со средним диаметром от 2.0 до 3.2 нм с минимальным разбросом по размерам ($\pm 10\%$).

Научное руководство работы – заслуженный деятель науки РФ, д.х.н., профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Саратовского госуниверситета Штыков С.Н., д.х.н., профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Саратовского госуниверситета Смирнова Т.Д.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-07-00307-а.

Литература

1. Шуклов И.А., Разумов В.Ф. Коллоидные квантовые точки халькогенидов свинца для фотоэлектрических устройств // Успехи химии. 2020. Т. 89, вып. 3. С.379-391. DOI: <https://doi.org/10.1070/RCR4917>
2. Shrestha A., Batmunkh M., Tricoli A., Qiao S.Z., Dai Sh. Near-Infrared Active Lead Chalcogenide Quantum Dots: Preparation, Post-Synthesis Ligand Exchange, and Applications in Solar Cells // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. Vol. 58, №16. P.5202-5212. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201804053>
3. Садовников С.И., Гусев А.И., Ремпель А.А. Наноструктурированный сульфид свинца: синтез, структура, свойства // Успехи химии. 2016. Т.85, вып. 7, С.731 – 758. DOI: <https://doi.org/10.1070/RCR4594>.

СОРБЦИЯ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО И МЕТИЛОВОГО КРАСНОГО НА МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ МАГНЕТИТА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Казимилова К.О., Кузнецова Е.В., Демидова А.С., Штыков С.Н.

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

Введение

Азокрасители - большой класс синтетических органических соединений с одной или несколькими азогруппами ($-N=N-$) [1]. Их широко применяют в текстильной, пищевой, бумажной и косметической промышленности и аналитической химии. Большая часть этих органических соединений попадает в окружающую среду через сточные воды в малых концентрациях. Азокрасители химически и термически стабильны, в некоторой степени устойчивы к процедурам биологического разложения, тем самым вызывая проблемы с утилизацией в упомянутых промышленности [2].

Наиболее перспективный метод удаления азокрасителей из водных растворов – магнитная твердофазная экстракция (МТФЭ). Магнитные наночастицы (МНЧ), особенно Fe_3O_4 , привлекают к себе большое внимание исследователей в последние годы из-за своих специфических магнитных свойств, высокой биосовместимости, низкой токсичности, а также простоты и экономичности процесса синтеза. Благодаря высокоразвитой поверхности и явлению суперпарамагнетизма МНЧ магнетита можно быстро отделять маточный раствор от сорбента действием внешнего магнитного поля, что сокращает время экстракции.

В качестве модификаторов МНЧ магнетита в работе использовали катионные полиэлектролиты: биополимер хитозан (ХТЗ) и синтетический полиэтиленимин (ПЭИ) (рис.1). Их выбор в качестве защитной оболочки обусловлен наличием в структуре молекул большого числа аминогрупп и четвертичного аммония, что должно способствовать повышению эффективности извлечения из водного раствора метилового оранжевого (МО) и метилового красного (МК), имеющих в составе молекул кислотные группы (рис.2). Физико-химические свойства красителей представлены в таблице 1.

В данной работе оценивали влияние рН исходного раствора, времени контакта фаз и дозировки сорбента на степень извлечения красителей (R, %), что позволило выявить оптимальные условия сорбции МК и МО.

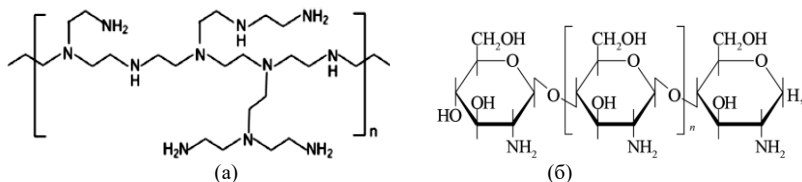


Рисунок.1. – Структурная формула ПЭИ (а) и ХТЗ (б).

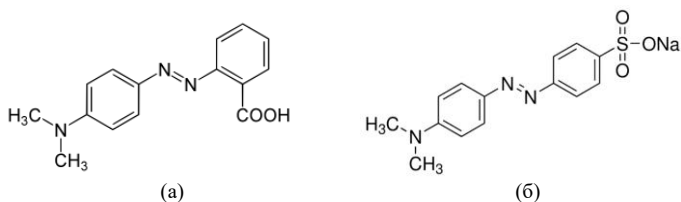


Рисунок.2.- Структурная формула МК (а) и МО (б).

Таблица 1. Физико-химические свойства МК и МО

Соединение	Метилоранжевый	Метилоранжевый
Формула	$C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$	$C_{15}H_{15}N_3O_2$
Мг, г/моль	327,34	269,3
λ , нм	502 (рН 3)	525 (рН 5)

Экспериментальная часть

Реагенты:

$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 99.8% «Рангас» PRS 141868.1209, $M=198.81$ г/моль; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 99.8% «Вектон» ГОСТ 4147-74, $M=267.19$ г/моль; Хитозан ООО «Биопрогресс» низкомолекулярный $MM = 90$ кД, степень деацетилирования 75-85%; Полиэтиленимин «Alfa Aesar» CAS: 9002-98-6, $M = 60$ кДа; CH_3COOH «Экрос» (хч, ледяная), ГОСТ 61-75; $NaOH$ 99.8% «НПО Экрос», ГОСТ 4328-77; $NH_3 \cdot H_2O$, ч.д.а., ГОСТ 3760, 25 %-ный раствор; Метилоранжевый «Реахим» ГОСТ 5853-51; Метилоранжевый «Реахим» ч.д.а. ГОСТ 10816-64.

Результаты и обсуждение

МНЧ магнетита синтезировали методом химического соосаждения солей железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) по следующей реакции: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 8\text{OH}^- = \text{Fe}_3\text{O}_4 \downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$

Размер модифицированных МНЧ магнетита ХТЗ и ПЭИ был охарактеризован методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и составил (15 ± 2) нм и (12 ± 2) нм, соответственно. ζ - потенциал $\text{Fe}_3\text{O}_4@ХТЗ$ – +36 мВ, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$ – +32 мВ при рН 3 и 5 соответственно. Все эксперименты по адсорбции на наночастицах $\text{Fe}_3\text{O}_4@ХТЗ$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$ проводили при комнатной температуре (25°C) пока система не достигнет равновесия ($n=3$, $P=0.95$). Образцы отбирали с заданными интервалами от 5 до 80 мин. в интервале рН от 3 до 11 с массой сорбента от 0,9 мг до 8,1 мг и его отделением с помощью внешнего магнитного поля. Остаточную концентрацию МК и МО в супернатанте определяли измерением оптической плотности раствора при 527 нм и 464 нм на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 (Япония). Начальной и конечной концентрации МО и МК использовали для расчета R, % по следующему уравнению:

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%, \quad (1);$$

где C_0 и C (моль/л) – концентрации растворенного вещества в исходном растворе и в надосадочной жидкости после сорбции, соответственно.

С учетом результатов эксперимента установлены оптимальные параметры сорбции: время перемешивания составило 30 мин. для МО на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ХТЗ$ (6,3 мг) рН 3 и для МК на $\text{Fe}_3\text{O}_4@ПЭИ$ (6,0 мг) рН 5. За это время достигается необходимое равновесие и извлекается в исследуемых условиях соответственно 95% метилового оранжевого и 92% метилового красного.

Литература

1. Bafana A., Saravana S., Chakrabarti D., Chakrabarti T. Azo dyes: past, present and the future // Environ. Rev. -. 2011. - Vol. 19. - P. 350–370.
2. Gul K., Sohni, S., Waqar, M., Ahmad, F., Norulaini, N. A. N., & A. K., M. O. Functionalization of magnetic chitosan with graphene oxide for removal of cationic and anionic dyes from aqueous solution // Carbohydrate Polymers. – 2016. – Т. 152. – С. 520-531.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект №21-13-00267)

ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕФАЗОЛИНА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ

Карякина А.С., Наумов Е.В., Тумская А.В., Косырева И.В.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: yara_2000@mail.ru

В современном мире антибиотики широко распространены не только в медицине, но и в сельском хозяйстве, производстве продуктов и других отраслях жизнедеятельности. Цефазолин-антибиотик первого поколения цефалоспоринов (β -лактамы). Проведение экспресс-оценки качества лекарственных препаратов и определение содержания основного вещества является актуальной задачей аналитической химии.

В настоящей работе нами предложены индикаторные бумаги (ИБ) с иммобилизованным реактивом Фелинга для экспресс-определения цефазолина. Применяя лекарственные препараты производителей АО «Фармасинтез» (образец А) и ЗАО «Биосинтез» (образец Б) (цефазолин натрия в пересчете на цефазолин - 1,0 г).

Реактив Фелинга – смесь равных объемов раствора соли тартрата натрия-калия и раствора сульфата меди:



Подобраны оптимальные условия иммобилизации реактива Фелинга на целлюлозную матрицу при варьировании концентрации реагентов, пористости бумаги, температуры и времени высушивания. ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (70 мг/мл) NaOH (140мг/мл), $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (360мг/мл), фильтры обеззоленные «Синяя лента»). При проведении визуально-колориметрического определения раствор цефазолина наносили на поверхность ИБ и высушивали ($t=20-25^\circ\text{C}$).

Визуальное определение концентрации цефазолина проводили, сравнивая интенсивность окраски ИБ со стандартной тест-шкалой.

Диапазон определяемых содержаний (ДОС) цефазолина составил 2-64 мг/мл. При цветометрическом определении ИБ помещали в бокс, фотографировали. Изображения обрабатывали в программе Adobe Photoshop®. Построены линейные зависимости интенсивностей цветовых параметров R, G и B от логарифма концентраций цефазолина (рис. 1)

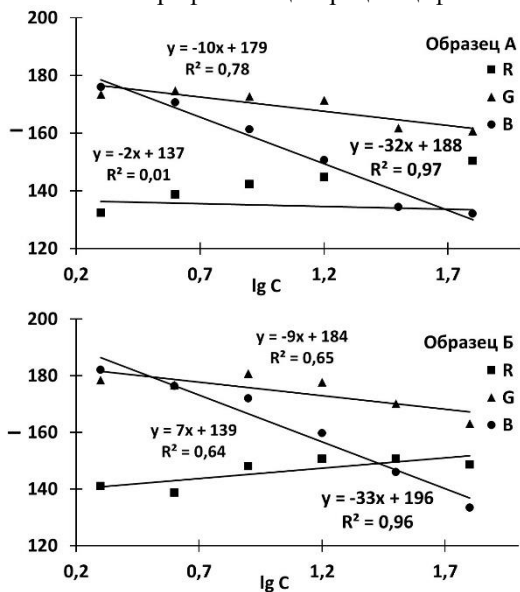


Рис.1. Зависимости интенсивностей цветовых параметров ИБ от логарифма концентрации цефазолина образцов А и Б.

Оптимальным по чувствительности и коэффициенту регрессии выбрали параметр В(образецА: $y=-32x+18$; $R^2 = 0,97$; образец Б: $y=-33x+196$; $R^2 = 0,96$; ДОС=2-64мг/мл).

В программе Microsoft Office Excel® строили профили лепестковых диаграмм ИБ в координатах цветовых параметров R, G, B, C, M, Y, K для различных концентраций цефазолина (рис.2). Как видно из рис. 2 при уменьшении концентрации антибиотика площадь профиля увеличивается.

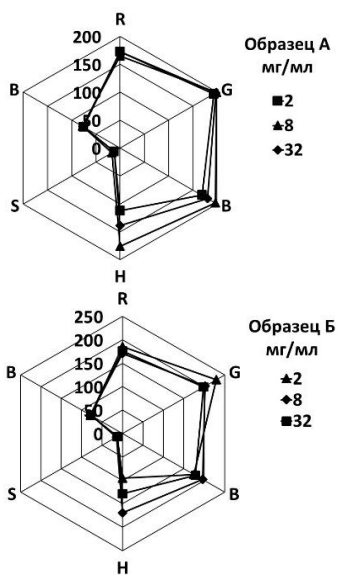


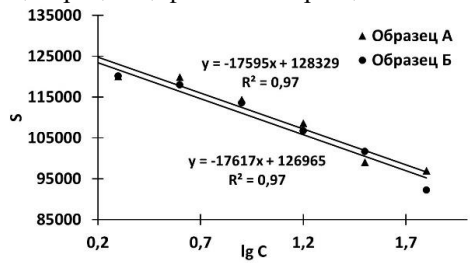
Рис.2. Профили лепестковых диаграмм образцов А и Б в координатах RGBCMYK.

Рассчитывали площади (S) и периметры (P) полученных профилей лепестковых диаграмм ИБ:

$$P = \sqrt{a^2 + b^2 - 2ab \cdot \cos(ab)}, S = a + b \cdot \sin(ab)$$

- где a,b – стороны треугольника;
- cos(ab) – косинус угла между сторонами a,b;
- sin(ab) – синус угла между сторонами a,b.

На рис. 3 представлены зависимости площадей и периметров профилей от логарифма концентраций цефазолина образцов А и Б.



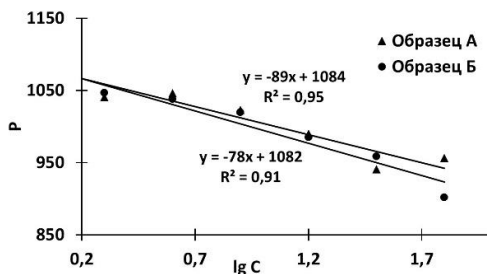


Рис.3. Зависимости площадей (S) и периметров (P) профилей лепестковых диаграмм от логарифма концентраций цефазолина образцов А и Б в координатах RGBCMYK.

Показано, что площади и периметры образца А (S=97000-128534; P=956-1089) и образца Б (S=92169-125445; P=902-1075) находятся в одном диапазоне и не зависят от производителя лекарственного препарата. Полученные зависимости площадей и периметров профилей лепестковых диаграмм ИБ от lgC имеют линейный характер, поэтому их можно применять для оценки содержания цефазолина. При этом показано снижение нижней границы определяемых содержаний до 1 мг/мл.

Для проверки правильности методики определения цефазолина применяли способ «введено-найдено» (таблица1). Относительная погрешность не превышает 13 %.

Таблица1 – Проверка правильности тест-методики способом «введено-найдено» (n=3, P=0,95)

Образцы	Введено, мг/мл	Найдено, мг/мл	Sr	%
АО "Фармасинтез" (Образец А)	40	40±5	4	13
ЗАО "Биосинтез" (Образец Б)	40	40±4	3	10

Разработанные методики применимы для полуколичественного определения цефазолина.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90020.

ИНДИКАТОРНЫЕ БУМАГИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦЕФОТАКСИМА

Кожина Е.С., Тумская А.В., Косырева И.В.

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

В настоящее время цефалоспорины (β -лактамы антибиотики) занимают ведущее место при лечении различных инфекций, а также используются для улучшения качества и сохранности кормов и при производстве пищевых изделий.

Для качественного и количественного определения β -лактамов антибиотиков применяются спектроскопические, хроматографические и электрохимические методы [1], но высокая стоимость и низкая доступность оборудования, а также требования к квалификации оператора ограничивают применимость данных методов анализа. В связи с этим применяются экспрессные, в том числе тест-методы, позволяющие осуществить анализ с минимальными затратами [2].

В настоящей работе предложены тест-средства в виде индикаторных бумаг (ИБ) на основе иммобилизованного парадиметиламинобензальдегида (п-ДМАБ) для определения β -лактамоного антибиотика – цефотаксима.

Предполагаемая реакция взаимодействия цефотаксима с п-ДМАБ представлена на рис. 1.

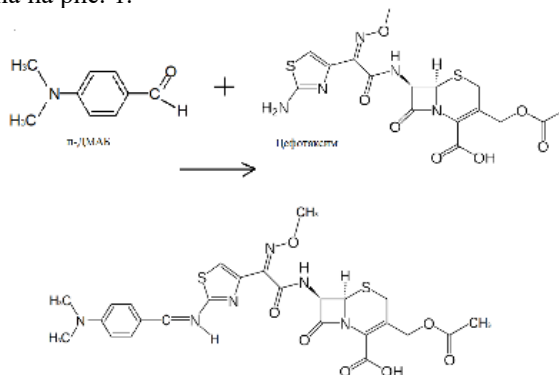


Рис 1. Предполагаемая реакция взаимодействия цефотаксима с пара-ДМАБ

Для получения тест-средств в виде ИБ, целлюлозную бумагу обрабатывали раствором п-ДМАБ при варьировании концентрации реагента, pH, типа пористости бумаги, температуры высушивания, способов высушивания и присутствия поверхностно-активных веществ ($c(\text{п-ДМАБ})=0,2\text{М}$; $\text{pH}=3,2$; фильтровальная бумага «Синяя лента»; высушивание в сушильном шкафу при 70°C).

При визуально-колориметрическом определении цефотаксима раствор антибиотика наносили на поверхность ИБ, высушивали, наблюдали появление желтой окраски, которую сравнивали со стандартной цветовой шкалой. Для получения цветовой шкалы концентрацию цефотаксима подбирали таким образом, чтобы ширина шага шкалы позволяла бы визуально распознавать изменение окраски двух ближайших концентраций. Диапазон определяемых содержаний (ДОС) составил 0,4-64 мг/мл.

Для оценки предела обнаружения выявляли интервал концентраций аналита, при которых вероятности обнаружения ($P(c)$) принимали значения от 0 до 1, т.е. в этом интервале наблюдатели для части идентичных проб приходили к положительному заключению о присутствии аналита, а для части – к отрицательному: $0 < P(c) < 1$, где $P(c) = n / N$, n – число правильных ответов наблюдателей, N – общее число наблюдений [3].

На рис. 2 представлена зависимость значений вероятностей обнаружения цефотаксима ($P(c)$) от его концентрации.

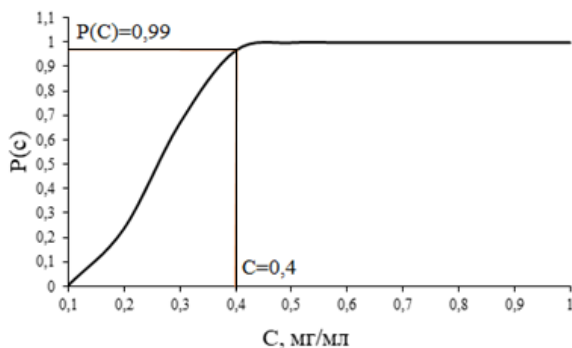


Рис.2. Зависимость вероятностей обнаружения цефотаксима ($P(c)$) от его концентрации

Как видно из рис. 2, предел обнаружения при визуально-колориметрическом определении цефотаксима составил $c=0,4$ мг/мл (при $P(c)=0,99$).

При цветометрическом определении ИБ помещали в бокс и фотографировали камерой телефона, определяли интенсивности параметров цвета (R, G, B, H, S, V, C, M, Y, K) с применением программы GIMP (GNUImageManipulationProgram) 2.10, AdobePhotoshop®, авторской программы, путем усреднения изображения ИБ с помощью функции «размывание-резкость». Определено, что значения интенсивностей параметров цвета ИБ не зависят от типа программы. Цветометрически изучены изменения интенсивностей цветовых параметров ИБ при определении цефотаксима от времени (рис.3).

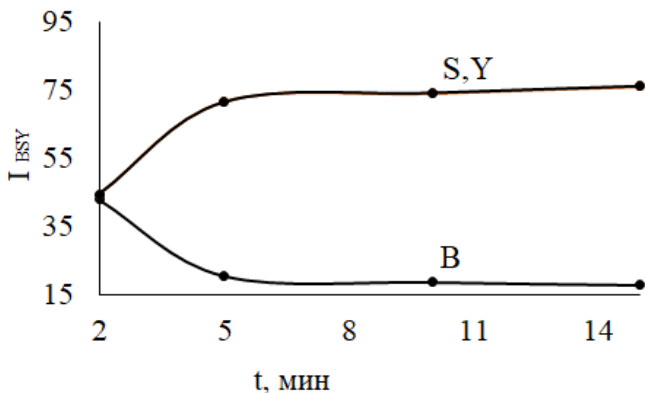


Рис 3. Зависимости интенсивностей параметров B, S, Y ИБ от времени

Как видно из рис. 3 стабилизация окраски тест-средств наступает через 5 минут.

При цветометрическом определении цефотаксима получены линейные зависимости интенсивностей параметров от логарифма концентрации (оптимальные каналы по чувствительности и коэффициенту регрессии - B: $y = -26,6x + 51,5$, $R^2 = 0,98$; S: $y = 35,5x + 29,2$, $R^2 = 0,99$; Y: $y = 35,5x + 29,3$, $R^2 = 0,99$) (рис. 4). ДОС составил 0,2-64 мг/мл. Оценка правильности разработанных методик проведена способом «введено-найдено» (относительная погрешность не превышает 11%).

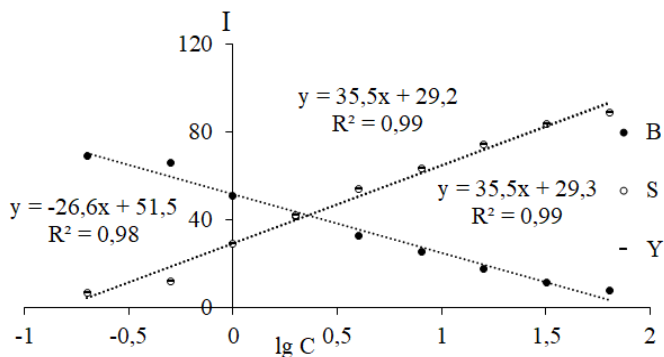


Рис.4. Зависимости интенсивностей каналов В, S, Y от lgC

Таким образом, разработанные визуально-колориметрическая и цветометрическая тест-методики применимы для полуколичественного определения цефотаксима.

Литература

1. Кулапина О.И., Кулапина Е.Г. Антибактериальная терапия. Современные методы определения антибиотиков в лекарственных и биологических средах. Саратов: Саратовский источник, 2013. 2013. 91 с.
2. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Эдиториал УРСС, 2002. 304 с.
3. Решетняк Е.А., Построение цветовых шкал для визуальной колориметрии. Представление результатов анализа / Е.А. Решетняк, Ю.В. Холин, В.Н. Шевченко // Методы и объекты хим. анализа. – 2011. – Т. 6, № 4. – С. 188- 197.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90020.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ СТАТИНОВ В ВЭЖХ В ВОДНО-АЦЕТОНИТРИЛЬНЫХ ПОДВИЖНЫХ ФАЗАХ

Краюшкина Е.В., Сумина Е.Г., Новожилова О.Н.*

ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского»

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, SuminaEG@yandex.ru

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

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

E-mail: Novozhilova-O-N@yandex.ru

Обладая широким спектром действия и высокой эффективностью статины применяются для лечения многих заболеваний, проявляя антиатеросклеротические, антиангинальные, антиишемические, антитромбические эффекты [1, 2]. Цель данной работы в уточнении особенностей влияния водно-ацетонитрильных подвижных фаз (ПФ) на определение и разделение статинов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

С целью уточнения оптимального соотношения компонентов в водно-ацетонитрильных ПФ для разделения статинов провели эксперимент по влиянию элюирующей силы ПФ, варьируя объемную концентрацию ацетонитрила и воды от 80 до 20 об. % и наоборот (табл. 1) [3-4].

Таблица 1 – Времена удерживания статинов в зависимости от соотношения компонентов ПФ. Симвастатин (Смв), аторвастатин (Атв), розувастатин (Рзв).

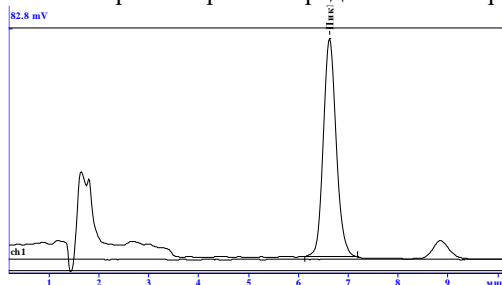
Соотношение CH ₃ CN-вода	t _R , мин		
	Смв	Атв	Рзв
80:20	4,53	1,42	1,34
70:30	6,62	1,57	1,35
60:40	12,77	1,63	1,40
50:50	14,71	3,92	2,49
40:60	-	9,77	3,79
30:70	-	-	9,32
20:80	-	-	-

Вывод, какое соотношение компонентов CH₃CN-H₂O является лучшим можно сделать, посчитав R_S и α по отношению к Смв (табл. 2).

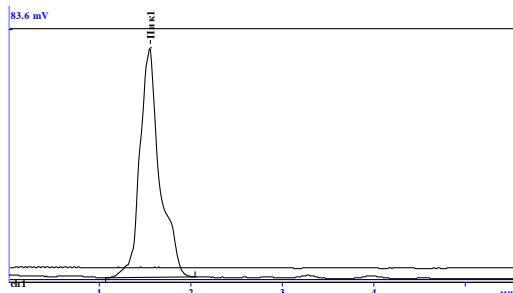
Таблица 2 – Селективность разделения статинов в зависимости от соотношения компонентов в ПФ

Соотношение CH ₃ CN: H ₂ O	Вещества	R _s	α
80:20	СМВ-АТВ	2,7	0,31
	СМВ-РЗВ	2,4	0,30
70:30	СМВ-АТВ	8,2	0,24
	СМВ-РЗВ	7,5	0,20
60:40	СМВ-АТВ	8,8	0,13
	СМВ-РЗВ	6,2	0,11
50:50	СМВ-АТВ	9,2	0,27
	СМВ-РЗВ	10,4	0,17

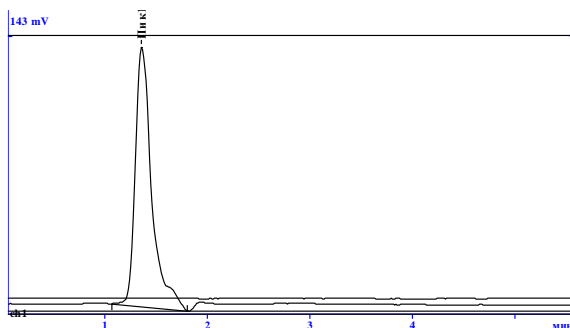
По результатам таблиц 1 и 2 и с учетом хроматографической картины сделали вывод, что оптимальной является система ацетонитрил: вода в соотношении 70:30, так как по мере уменьшения органической составляющей в ПФ происходит уширение хроматографических пиков, сильное увеличение t_R всех веществ и искажение хроматографической картины. Типичные хроматограммы представлены на рисунке 1.



а



б



В

Рисунок 1 – Хроматограммы исследуемых веществ.
 ПФ: ацетонитрил-вода (70:30). НФ: С18. $C_R=5,12 \cdot 10^{-5}$ г/мл.
 а – симвастатин, б – аторвастатин, в – розувастатин.

Хроматограммы, полученные в результате исследования, показывают, что время удерживания аторвастатина – 1,6 мин, розувастатина – 1,3 мин, симвастатина – 6,6 мин, что позволяет сделать вывод о возможном разделении всех статинов при совместном присутствии.

Литература

1. Ускова Е.Н., Руденко А.И., Романова Э.В., Лабзина Л.Я. Использование хроматографических методов анализа в количественном определении статинов // Научное обозрение. – 2017. – №3.
2. Попова Н.М. Методика количественного определения β -гидроксисимвастатина в плазме крови // Российский медико-биологический вестник имени академика И.П. Павлова. 2011. № 4. С. 141-146.
3. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Сорокина О.Н., Угланова В.З. Жидкостная хроматография некоторых стероидных гормонов в водно-органических, мицеллярных и циклодекстриновых подвижных фазах // Журн. аналит. химии. 2014. Т.69. №10. С.1105-1113.
4. Сумина Е.Г., Штыков С. Н., Сорокина О.Н., Прозапас О.Н., Угланова В.З. Жидкостная хроматография некоторых флавоноидов на обращенной фазе в водно-органических и модифицированных мицеллярных подвижных фазах // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69, № 12. С. 1295–1302.
5. Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Угланова В.З., Сорокина О.Н. Тонкослойная хроматография некоторых аминокислот на силикагеле в водно-органических и модифицированных мицеллярных подвижных фазах // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72. № 8. С. 742-750.
6. Сумина Е.Г., Данчук А.И., Угланова В.З., Сорокина О.Н. Сравнительное определение глицирризиновой кислоты методами ТСХ и ВЭЖХ в подвижных фазах, модифицированных пав и органическими растворителями // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 44. № 12. С. 94-100.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СТАТИНОВ В ТСХ ПРИ ВАРЬИРОВАНИИ ВОДНО- ОРГАНИЧЕСКИХ ПОДВИЖНЫХ ФАЗ

Краюшкина Е.В., Сумина Е.Г., Новожилова О.Н. *

ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского»,
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, SuminaEG@yandex.ru

* ФГБОУ ВО Саратовский ГМУ им. В.И. Разумовского Минздрава России
410012, г. Саратов, ул. Большая Казачья, 112,
E-mail: Novozhilova-O-N@yandex.ru

Статины нашли широкое применение в кардиологии, ортопедии, обладая антисклеротическим действием, уменьшая риски развития сердечно-сосудистых заболеваний, болезни Альцгеймера [1-4]. Это приводит к необходимости контроля за содержанием этих веществ в лекарственных средствах, используемых для лечения и профилактики перечисленных заболеваний. Из методов жидкостной хроматографии для определения статинов, в основном, используется высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Планарная хроматография практически не используется.

В связи с этим, целью данной работы явилось изучение влияния различных факторов для определения некоторых статинов методом тонкослойной хроматографии (ТСХ).

При выборе оптимальных условий хроматографического определения статинов провели сравнение четырех неподвижных фаз (НФ): Сорбфил на алюминиевой подложке (полярная НФ), Полиамид-6 (среднеполярная НФ), Плазмахром RP-3 (среднеполярная НФ), RP-18 (неполярная НФ).

В качестве подвижной фазы (ПФ) была апробирована система ацетонитрил: вода в соотношении 70:30, выбранная на основании данных собственных исследований [5-8].

Полученные результаты позволяют заключить, что оптимальной неподвижной фазой в данных условиях являются пластины RP-18, так как в этом случае образуются наиболее разрешенные и компактные зоны анализируемых веществ. Для подтверждения полученных результатов проведем расчет параметров эффективности разделения (табл. 1).

Таблица 1 – Хроматографические параметры анализируемых систем в различных НФ. ПФ: ацетонитрил-вода (70:30). НФ: 1 – Сорбфил на алюминиевой подложке, 2 – Полиамид-6, 3 – RP-3, 4 – RP-18. Симвастатин (СМВ), атовастатин (АТВ), розувастатин (РЗВ)

НФ	R _f			N			H, мм		
	СМВ	АТВ	РЗВ	СМВ	АТВ	РЗВ	СМВ	АТВ	РЗВ
1	0,84	0,83	0,88	1936	952	1495	0,0036	0,0074	0,0047
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	0,89	0,90	0,91	1067	676	917	0,0066	0,0104	0,0076
4	0,44	0,51	0,56	502	1156	829	0,0140	0,0061	0,0054

Исходя из визуальной оценки хроматограмм и рассчитанных параметров эффективности разделения можно сделать вывод, что неподвижная фаза RP-18 действительно является оптимальной.

Согласно известным данным, наиболее распространенным органическим растворителем при хроматографировании статинов является ацетонитрил (CH₃CN). В связи с этим он был использован в качестве подвижной фазы, так как является оптимальным для этих систем. Исследованы ПФ при использовании систем ацетонитрил-вода в следующих соотношениях компонентов: 80:20; 70:30; 60:40; 50:50. Для определения оптимального соотношения CH₃CN-H₂O проведен расчёт параметров эффективности разделения (таб. 2).

Таблица 2 – Хроматографические параметры анализируемых систем в различных ПФ. НФ: RP-18. ПФ: ацетонитрил-вода. Симвастатин (СМВ), атовастатин (АТВ), розувастатин (РЗВ)

ПФ	R _f			N			H, мм		
	СМВ	АТВ	РЗВ	СМВ	АТВ	РЗВ	СМВ	АТВ	РЗВ
80:20	0,59	0,67	0,68	121	740	784	0,0909	0,0149	0,0140
70:30	0,44	0,51	0,56	502	1156	829	0,0140	0,0061	0,0054
60:40	0,68	0,71	0,71	705	846	825	0,0156	0,0130	0,0133
50:50	0,69	0,68	0,69	647	1141	973	0,0170	0,0096	0,0113

По рассчитанным параметрам можно сделать вывод, что подвижная фаза ацетонитрил-вода в соотношении 70:30 является наиболее оптимальной, так как в этих условиях наблюдается наилучшее разделение компонентов и компактность зон. Поэтому эта фаза рекомендована для дальнейших исследований для разработки методики определения статинов методом ТСХ.

Литература

1. Саргсян В.Д., Камышова Т.В., Сафарян А.С., Ахмеджанов Н.М., Небиридзе Д.В., Поддубская Е.А. Статины в реальной клинической практике: современные рекомендации,

возможности новых схем их применения // Профилактическая медицина. 2019. Т. 22, № 3. С. 86-91.

Оганов Р.Г. Статины - препараты первой линии в профилактике и лечении атеросклероза // Медицинский алфавит. 2013. Т. 1, № 4. С. 12-15.

Виллевалде С.В., Троицкая Е.А., Кобалава Ж.Д. Статины в первичной профилактике сердечно-сосудистых заболеваний // Эффективная фармакотерапия. 2010. № 13. С. 20-25.

4. Садовникова И.И., Струтынский А.В. Статины - глобальное расширение сферы влияния // РМЖ. 2008. Т. 16, № 16. С. 1045-1048.

Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Сорокина О.Н., Угланова В.З. Жидкостная хроматография некоторых стероидных гормонов в водно-органических, мицеллярных и циклодекстриновых подвижных фазах // Журн. аналит. химии. 2014. Т.69, № 10. С. 1105-1113.

6. Сумина Е.Г., Штыков С. Н., Сорокина О.Н., Прозапас О.Н., Угланова В.З. Жидкостная хроматография некоторых флавоноидов на обращенной фазе в водно-органических и модифицированных мицеллярных подвижных фазах // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69, № 12. С. 1295-1302.

7. Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Угланова В.З., Сорокина О.Н. Тонкослойная хроматография некоторых аминокислот на силикагеле в водно-органических и модифицированных мицеллярных подвижных фазах // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72, № 8. С. 742-750.

8. Сумина Е.Г., Данчук А.И., Угланова В.З., Сорокина О.Н. Сравнительное определение глицерризиновой кислоты методами ТСХ и ВЭЖХ в подвижных фазах, модифицированных пав и органическими растворителями // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 44, № 12. С. 94-100.

ГКР-АКТИВНЫЕ МЕДНЫЕ ПОДЛОЖКИ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЭЛЕКТРОСПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

Маркина Н.Е., Маркин А.В.

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

Электрохимические способы получения медных ГКР подложек

Стремление к созданию ГКР подложек на основе наноструктур, не содержащих благородных металлов (серебро и золото), привело к существенному росту интереса к ГКР подложкам на основе меди [1]. Анализ различных технологий, используемых для получения медных ГКР подложек, показал, что электрохимические подходы являются наиболее популярными (~53% всех опубликованных работ). Данные подходы включают проведение циклов окисления-восстановления (ОВ), анодирование и потенциостатическое осаждение. Основными преимуществами электрохимических подходов для получения медных ГКР подложек являются (1) способность восстанавливать ГКР активность путем повторения стадии электрохимической обработки (например, с помощью циклов ОВ), (2) возможность проведения сорбции/десорбции аналитов варьированием приложенного напряжения, и (3) получение наноструктурированной меди без использования органических восстановителей и стабилизаторов (в отличие от коллоидных наночастиц). Первые два преимущества открывают путь для изготовления ГКР подложек многократного использования. Второе преимущество также обеспечивает селективность по заряду аналитов и позволяет проводить их предварительное электрофоретическое концентрирование. Последнее преимущество обеспечивает минимальный фоновый сигнал от приготовленных медных ГКР подложек, и их можно использовать сразу после приготовления без очистки. Также электрохимическая обработка медной поверхности приводит к удалению быстрообразующегося оксидного слоя, обусловленного высокой реакционной способностью меди, и приводящего к снижению ГКР активности. Отметим, что несмотря на трудности в сохранении медной поверхности от окисления, высокая химическая активность меди является преимуществом в случае хемосорбции аналита и реализации механизма усиления КР сигнала, основанного на переносе заряда [2].

Важно, что чистота меди не является критическим фактором для ГКР подложек, полученных электрохимическими методами. Например, сообщено об одинаковой ГКР активности медных электродов, приготовленных из технической медной фольги (со следовыми количествами хрома) и меди с чистотой 99.99% [3]. К таким же выводам пришли в другой работе, в которой сообщалось об электрохимически активированных сплавах меди (40–70% Cu) с цирконием [4] и другими металлами (Ti, Hf) [5]. Авторы объясняют данный факт тем, что в первую очередь происходит электрохимическое травление участков поверхности металлов, которые более активны, чем медь, что приводит к обогащению поверхности медью и образованию ГКР-активных микродоменов меди.

Эффективность усиления ГКР сигнала медными подложками

В литературе имеется только несколько работ, посвященных расчету коэффициента усиления (КУ) медных ГКР подложек в сравнении с серебряными и золотыми подложками и с учетом их резонансного взаимодействия с падающим светом разной энергии. Профили возбуждения, т.е. зависимости ГКР сигнала от длины волны источника возбуждения, были получены для коллоидных наночастиц меди [6], медных электродов [7] и медных пленок, осажденных из вакуума [8]. Все перечисленные работы демонстрируют, что применение подходящих длин волн возбуждения (от 633 до 1064 нм) позволяет достичь значительных КУ за счет резонансного взаимодействия подложек с зондирующим светом и увеличения вклада механизма усиления КР сигнала, основанного на переносе заряда [2]. Таким образом, в условиях резонанса медные ГКР подложки демонстрируют те же величины усиления ГКР сигнала, что и серебряные, и более высокие величины, чем золотые подложки [8, 9].

ГКР детектирование с использованием медных электродов

Электроспектральный ГКР (ЭС-ГКР) анализ заключается в использовании электрохимической ячейки для принудительной электростатической сорбции аналитов на ГКР-активном электроде путем варьирования параметров электрической цепи (напряжение, ток) с последующим ГКР детектированием. Данный подход особенно важен в случаях ГКР анализа молекул, которые не имеют или имеют слабый ГКР сигнал из-за плохой сорбции на обычных ГКР подложках. Изменяя напряжение в ячейке, молекула меняет свою геометрию/структуру за счет электростатических взаимодействий или окислительно-восстановительной реакции на поверхности электрода. Таким образом, возникает более активная форма молекулы, которую можно обнаружить с помощью ЭС-ГКР системы.

Несмотря на то, что преобладающее число публикаций по применению ГКР-активных медных электродов посвящены детектированию модельных соединений (красители, ионы, меркаптосоединения), существуют примеры ЭС-ГКР детектирования некоторых аминокислот, пептидов, пуриновых оснований, нуклеотидов и лекарств [10]. Однако детектирование перечисленных аналитов проводили в водных растворах без учета возможного влияния других (мешающих) компонентов. Также принцип электрофоретического разделения разных по природе аналитов с дальнейшим ГКР детектированием реализован только для электродов на основе серебра и золота. Таким образом, требуется проведение дополнительных исследований в указанных направлениях для оценки пригодности ЭС-ГКР на основе медных электродов для практических приложений.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам СП-1115.2021.4

Литература

1. Markin A.V., Markina N.E., Popp J., Cialla-May D. Copper nanostructures for chemical analysis using surface-enhanced Raman spectroscopy. *Trends Anal. Chem.* 108 (2018) 247-259.
2. Ingram J.C., Pemberton J.E. Comparison of charge transfer enhancement in the surface enhanced Raman scattering of pyridine on copper and silver electrodes. *Langmuir* 8 (1992) 2034-2039.
3. Laufer G., Schaaf T.F., Huneke J.T. Surface enhanced Raman scattering from cyanide adsorbed on copper. *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 2973-2976.
4. Kudelski A., Janik-Czachor M., Bukowska J., Pisarek M., Szummer A. Effect of ageing in air on morphology and surface-enhanced Raman scattering (SERS) activity of Cu-based amorphous alloys. *Mater. Sci. Eng., A* 326 (2002) 364-369.
5. Kudelski A., Janik-Czachor M., Pisarek M., Bukowska J., Mack P., Dolata M., Szummer A. Local characterisation of inhomogeneous Cu surfaces by surface-enhanced Raman scattering. *Surf. Sci.* 507-510 (2002) 441-446.
6. Creighton J.A., Alvarez M.S., Weltz D.A., Garoff S., Kim M.W. Surface-enhanced Raman scattering by molecules adsorbed on aqueous copper colloids. *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 4793-4799.
7. Chase B., Parkinson B. A study of the wavelength and potential dependence of surface-enhanced Raman scattering on Cu, Ag, and Au electrodes. *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 7810-7813.
8. Pockrand I. Raman spectroscopy of pyridine-exposed Ag, Cu and Au films in UHV. A comparative study. *Chem. Phys. Lett.* 85 (1982) 37-42.
9. Markina N.E., Ustinov S.N., Zakharevich A.M., Markin A.V. Copper nanoparticles for SERS-based determination of some cephalosporin antibiotics in spiked human urine. *Anal. Chim. Acta* 1138 (2020) 9-17.
10. Musiani M., Liu J.Y., Tian Z.Q. Applications of electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy (EC-SERS) // *Developments in Electrochemistry: Science Inspired by Martin Fleischmann / D. Pletcher, Z.Q. Tian, D. Wiley, 2014, P. 137-162.*

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА НЕМОДИФИЦИРОВАННЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕМБРАН, ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ К АМОКСИЦИЛЛИНУ

Мурсалов Р.К., Воеводина А.И., Кулапина Е.Г., Пиденко П.С.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: ruslan.mursalov2011@yandex.ru

Изучение транспортных свойств [1,2] позволяет получить информацию об ионах – основных переносчиках заряда, об обратимости процессов на границе мембрана – раствор, о лимитирующей стадии процесса переноса ионов.

Изготовлены пластифицированные немодифицированные и модифицированные мембраны на основе $\text{Ag}(\text{Amox})_2\text{ДМДСА}$. Транспортные свойства мембран изучали методом приложенного потенциала с использованием четырехэлектродной схемы, состоящей из пары платиновых (токопроводящих) и пары хлоридсеребряных (регистрирующих) электродов. Ячейка представляет собой цилиндр, состоящий из двух равных отсеков, между которыми наклеена мембрана диаметром 1 см.

Для исследования транспортных свойств мембран использовали свежеприготовленные растворы амоксициллина. Для приготовления раствора антибиотика с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ М в мерную колбу на 25 мл вносили навеску, доводили до метки дистиллированной водой. Растворы с меньшей концентрацией получали последовательным разбавлением. Для избежания гидролиза амоксициллина, поддерживали постоянный состав внутреннего раствора, заменяя каждый день на свежеприготовленный.

Совместно с кафедрой общей и неорганической химии Института химии СГУ проведен эксперимент по модифицированию полученной нами мембраны (рис. 1) на основе $\text{Ag}(\text{Amox})_2\text{ДМДСА}$ нанотрубками полианилина, т.е. синтез молекулярно-импринтированного полимера (МИП) [3,4], селективного к амоксициллину на поверхности мембраны. Целью данных опытов явилась оценка влияния нанотрубок полианилина на сопротивление мембран на основе $\text{Ag}(\text{Amox})_2\text{ДМДСА}$ и проницаемости для амоксициллина.

Подготовка образцов к эксперименту:

- 1) Предварительный синтез мембраны $\text{Ag}(\text{Amox})_2\text{ДМДСА}$.
- 2) Высушивание мембраны в чашке Петри 36 мм (несколько суток).
- 3) Нанесение нанотрубок полианилина на подложку осуществляли смешением растворов гидрохлорида анилина, персульфата аммония, амоксициллина. Смесь помещали в инкубатор, и заливали раствором хлорида натрия. Далее модифицированную мембрану промывали раствором бидистиллированной воды для удаления NaCl (рис. 1).

Темно-зеленый оттенок модифицированной мембраны свидетельствует о том, что МИП в ее составе находится в форме эмеральдина.



Рис. 1. Фотография исследуемой модифицированной мембраны $\text{Ag}(\text{Amox})_2\text{ДМДСА}+\text{PANI NT}$.

Показаны результаты эксперимента (табл. 1), согласно которым можно резюмировать, что использование нанотрубок полианилина в качестве модификатора позволяет снижать сопротивление мембран примерно в 1,5 раза для растворов с разным градиентом концентраций в отсеках электрохимической ячейки, разделяемых мембраной. Данный эффект выполнялся после смены поляризации электродов, в исследуемой электрохимической системе устанавливалось динамическое равновесие.

Таблица 1. Стационарные значения омических сопротивлений мембран $\text{Ag}(\text{Amox})_2\text{ДМДСА}+\text{PANI NT}$ ($n=3$, $P=0,95$).

Концентрация примембранных растворов, М	Величины $R_{\text{стац}}$ до (1) и после (2) изменения поляризации	
	1	2
$1 \cdot 10^{-2} 1 \cdot 10^{-7}$	$(1,28 \pm 0,57)$	$(1,24 \pm 0,55)$
$1 \cdot 10^{-3} 1 \cdot 10^{-7}$	$(1,53 \pm 0,47)$	$(1,52 \pm 0,57)$
$1 \cdot 10^{-4} 1 \cdot 10^{-7}$	$(1,77 \pm 0,19)$	$(1,66 \pm 0,52)$

Таким образом, установлено влияние модификатора на транспортные свойства пластифицированных мембран.

Литература

1. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт: Пер. с англ. М.: Мир. 1985. 280 с.
2. Кулапина Е.Г., Макарова Н.М., Погорелова Е.С., Михалева О.В., Шамина М.Н. Влияние различных факторов на транспортные свойства поливинилхлоридных пластифицированных мембран на основе полиоксиэтилированных нонилфенолов // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2011. Т. 11. Вып. 2. С. 18-25.
3. Губин А.С., Суханов П.Т., Санникова Н.Ю. Применение молекулярно импринтированного полимера для концентрирования 4-нитрофенола из водных сред // Журн. аналит. химии. 2019. Т.74. №7S. С. S16-S23.
4. Шумянцева В.В., Булко Т.В., Сиголаева Л.В. Полимерные матрицы с молекулярной памятью в качестве аффинных сорбентов для определения миоглобина как кардиомаркера острого инфаркта миокарда методом вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. 2017. Т.72. №4. С.357-362.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМОКСИЦИЛЛИНА В ПРЕПАРАТАХ МЕТОДОМ ДОБАВОК

Мурсалов Р.К., Кулапина Е.Г.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: ruslan.mursalov2011@yandex.ru

Метод стандартных добавок (МСД) в аналитической химии основан на определении концентрации исследуемого вещества по разнице электродных потенциалов. Как правило, учитываются потенциалы до и после внесения добавки определенного объема и концентрации.

Данный метод насчитывает множество разновидностей [1,2]; проведено определение амоксициллина (Амох) путем внесения стандартного раствора (добавки) к анализируемому (А + Ст).

Для грамотного применения МСД в настоящей работе выполнялись основополагающие факторы: рН 6-7, предварительное удаление мешающих вспомогательных веществ путем фильтрования исходного раствора, наклон электродной функции имеет величину, близкую к нернстовскому значению (рис. 1): значения угловых коэффициентов просроченных препаратов до и после внесения добавки близки к теоретическим для однозарядного иона амоксициллина (порядка 45-50 мВ).

Можно резюмировать, что при введении однократной добавки свежего раствора амоксициллина происходит увеличение углового коэффициента электродных функций исследуемого просроченного препарата.

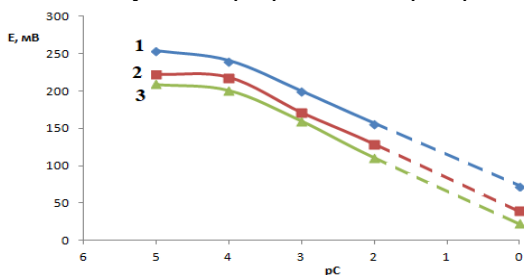


Рис. 1. Электродные функции планарных сенсоров в растворах «Амоксициллина» 2008 г. вып. (просроченного): без добавки (1), при однократной $V_{1,ст} = 5$ мл (2) и двукратной $V_{2,ст} = 2,5$ мл (3) добавок (ЭАВ: $Ag(Aмох)_2ДМДСА$); ($C_{ст} = 1 \cdot 10^{-3}$ М Амох 2019 г. вып.).

Таблица 1 – Основные экспериментальные данные при определении амоксициллина в просроченных препаратах при различных добавках.

Антибиотик	Добавка		α , мВ/рС	$y = a-bx$	Коэффициент корреляции, R^2
	С, М	V, мл			
«Амоксициллин»	$1 \cdot 10^{-3}$	5,0	45,0	$y = 170 - 45x$	0,999
		2,5	45,5	$y = 152 - 45x$	0,999
	$1 \cdot 10^{-2}$	1,0	44,5	$y = 39 - 44x$	0,998
		0,5	45,0	$y = 22 - 45x$	0,997
«Амоксиклав» (Амох/Кла)	$1 \cdot 10^{-3}$	5,0	42,5	$y = 157 - 42x$	1,000
		2,5	48,5	$y = 113 - 48x$	1,000
	$1 \cdot 10^{-2}$	1,0	43,0	$y = 7 - 43x$	0,993
		0,5	44,5	$y = -12 - 44x$	0,981

Также с целью поиска оптимальных концентрации и объема вносимой добавки при определении основного вещества в лекарственных препаратах, варьировали данные параметры (табл. 1).

После проведения эксперимента установлено, что при добавлении стандартного $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора амоксициллина 2019 г. вып. к анализируемому $1 \cdot 10^{-3}$ М раствору наблюдается разница в концентрациях данных растворов на порядок, что соответствует выполнению условия, когда добавка более концентрированная, чем анализируемый раствор (табл. 2).

Таблица 2 – Результаты определения амоксициллина в лекарственных препаратах
(n = 3, P = 0,95).

Препарат	Исходный р-р			Анализируемый р-р			$S \pm \Delta S$, мВ/рС	E_1 , мВ	$V_{\text{отб}}$, мл	$C_{\text{отб}}$, М	E_2 , мВ	C_0 , М	$w \pm \Delta w$
	C, М	V_1 , мл	m, г	C, М	V_1 , мл	m, г							
Амокс	$1 \cdot 10^{-3}$	10	0,0037	$1 \cdot 10^{-3}$	11	0,0050	44,3±1,9	207	1	$1 \cdot 10^{-2}$	182	0,0003	74,5±7,8
Амокс/Слу			0,0056			0,0065	43,2±3,1	156			141	0,0008	82,9±12,9

Введение двукратной добавки по предварительным итогам эксперимента признано нецелесообразным ввиду незначительного увеличения углового коэффициента и ограничениям при вычислении содержания активного вещества в лекарственных препаратах.

Литература

1. Белостин А.А. Потенциометрия: физико-химические основы и применения / СПб.: Лань. 2015. 336 с.
2. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды. М.: Научный мир. 1989. 272 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАНИЛАМИДНЫХ ПРЕПАРАТОВ СОРБЦИОННО ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Омариева Л.В.¹, Капизова А.М.² Арсланова А.С.³, Наркизова Н.К.⁴

¹ФГБОУ ВО Дагестанский государственный аграрный университет
г. Махачкала, lizka78@mail.ru

²ГАОУ АО ВО Астраханский государственный архитектурно-
строительный университет

г. Астрахань, farhat.2013@list.ru

³МБОУ г Астрахани «Гимназия 4»

г. Астрахань, albina_2010@bk.ru

⁴МБОУ г Астрахани «Гимназия 4»

г. Астрахань, naiv28@mail.ru

Проблема фальсификации лекарственных средств известна человечеству уже как минимум две тысячи лет. Однако лишь в конце XX столетия фальсификация медикаментов превратилась в глобальную проблему. В связи с этим контроль качества и безопасности лекарственных средств, поступающих на рынок, становится одной из основных забот государства.

Сульфаниламидные препараты прочно вошли в арсенал медицинских средств. Несмотря на то, что сульфаниламидные препараты используются уже продолжительное время, их определение базируется в основном на титриметрических методах.

В данной статье рассмотрен метод сорбционно фотометрического определения сульфаниламидных препаратов.

Были использованы следующие лекарственные препараты: норсульфазол, сульфацил-натрий.

У этих препаратов имеются функциональные группы, которые с сорбентами различных классов и групп могут образовывать адсорбционные комплексы. Среди таких сорбентов в последние годы нашли применение сорбенты, полученные из опок Астраханской области [1,2].

Основные физико-химические параметры сорбента СВ-1-М представлены в табл. 1.

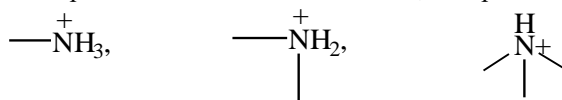
Таблица 1

Основные физико-химические параметры различных фракций опок
Астраханской области и сорбента СВ-1-М

Физико-химические показатели	Сорбент СВ-1-М
Фракция 10 ³ , мм	0,01 – 0,1
Содержание влаги, %	2,0
Плотность, кг/дм ³	2,31
Насыпная плотность, кажущая, кг/дм ³	0,92
Суммарный объем пор по воде, см ³ /г	19,20
Пористость по ацетону, %	65,50

Сорбент СВ-1-М имеет большую удельную поверхность, что придает ему высокую поглотительную способность по отношению к большой группе неорганических и органических соединений, в том числе и сульфаниламидных препаратов.

У ряда органических соединений, содержащих разнообразные функциональные группы, имеется возможность к адсорбции по различным механизмам. Вместе с тем, на себя обращает внимание тот факт, что сорбенты, получаемые из опок Астраханской области, обладают способностью необратимо поглощать соединения, содержащие группы



Сорбция азотсодержащих сорбатов протекает по обычной схеме образования водородных связей, π -комплексов и при участии Ван-дер-Ваальсовых сил, а положительно заряженный азот захватывается окружением групп —O— и >Si=O .

При разработке способа определения рассматриваемых сульфаниламидных препаратов выбирались такие красители, у которых была бы только одна кислотная группа [3].

Образование ионного ассоциата (ИА) происходит по общей схеме:



Установлено, что красители, содержащие в своей структуре азот, адсорбируются на сорбентах СВ-1-М, СВ-1, СВ-2 и других, не вымываясь с него широко используемыми органическими растворителями, а так же водными растворами кислот и щелочей.

Таким образом, адсорбция азотсодержащих органических соединений связана с участием в сорбционном процессе акцептора электронных пар – положительно заряженного азота, и доноров электронных пар – кислорода силанольных, силоксановых и мостиковых групп кластеров сорбентов СВ. Чем меньше кислотных групп в структуре красителя, тем проще состав образующегося ИА. Обычно принято считать, что при образовании ИА смещение максимума полосы поглощения красителя не происходит, т.е. краситель не меняет своей окраски при образовании ИА.

Нами изучены спектры поглощения ряда красителей и образованных ими ионных ассоциатов с сульфаниламидными препаратами.

Для наших целей подошли аналитические реагенты, которые чаще всего используются как индикаторы. Самым чувствительным реагентом, оказался феноловый красный, так как он обладает высоким молярным коэффициентом светопоглощения, а также является одним из самых доступных индикаторов в аналитической химии.

Формирование ИА происходит за счет присоединения к положительно заряженному атому азота сульфаниламидного препарата отрицательно заряженной сульфогруппы красителя. Это является основой того, что кислотный краситель образует с сульфаниламидными препаратами ионные ассоциаты на сорбенте. После того, как будет вымыт с сорбента избыток красителя, а далее разрушен ионный ассоциат, о количестве сульфаниламидного препарата можно судить по количеству высвободившегося красителя.

Таким образом, в соответствующих условиях разрушение ионного ассоциата приводит к высвобождению всего связанного красителя, а это означает, что в отличие от экстракции, сорбционная фотометрия дает возможность создавать высокочувствительные методы определения сульфаниламидных препаратов.

Предлагаемые сорбционно-фотометрические методики определения сульфаниламидных препаратов в лекарственных формах могут быть применены в контрольно-аналитическом анализе.

Литература

1. Рассказова Ю.И. Разработка сорбционно-фотометрической методики определения блокаторов Н-рецепторов в готовых лекарственных формах и биологических жидкостях / Ю.И. Рассказова, Н.М. Алыков // Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии в исследованиях молодых ученых: материалы Международной науч. конф. Астрахань. – 2006. – С.189 – 192.
2. Опоки Астраханской области. Н. Н. Алыков, Т. В. Алыкова, Н. М. Алыков, Н. Н. Воронин, Е. Н. Алыков, В. И. Кляев, К. Ю. Садомцев. Под ред. проф. Н. М. Алыкова. Издательский дом «Астраханский университет» 2005 г. 138 С.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 5-е изд., М.: Химия. 1979.-480 с.

ОСОБЕННОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ БЕНЗИМИДАЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ МЕТОДОМ ОФ ВЭЖХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Разницына В.М., Копылова А.А., Шафигулин Р.В., Буланова А.В.

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева

443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, д. 34

E-mail: v_raznitsyna@mail.ru

Азотсодержащие гетероциклические соединения, в частности бензимидазол и его производные, проявляют широкий спектр фармакологической активности и являются действующими веществами многих лекарственных препаратов. Предпочтительным методом анализа подобных биологически активных соединений (БАС) является метод обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) [1]. В последнее время актуальным направлением исследований является проведение хроматографических анализов в присутствии ионных жидкостей (ИЖ), введение которых в систему улучшает селективность разделения компонентов сложных смесей БАС [2-3].

Целью настоящей работы было изучение хроматографического поведения бензимидазола и его впервые синтезированных биологически активных производных из водно-ацетонитрильных растворов с добавлением имидазолиевых ионных жидкостей на сверхсшитом полистироле методом ОФ ВЭЖХ.

Эксперимент осуществляли на микроколоночном жидкостном хроматографе «Милихром А-02» с УФ-спектрофотометрическим детектором (254, 280, 300 нм). В качестве неполярного сорбента использовали монодисперсный сверхсшитый полистирол (СПС) (степень сшивки 150%, размер частиц 3,2 мкм, удельная площадь поверхности – 1000 м²/г). Температуру колонки варьировали от 55 до 75 °С с шагом в 10 градусов. Элюирование осуществляли в изократическом режиме. В качестве подвижных фаз (ПФ) применялись водно-ацетонитрильные смеси разного количественного состава (вода/органический модификатор – 50/50, 40/60, 30/70 (об. %)). На рис. 1 представлены структурные формулы двух ионных жидкостей, которые были использованы как добавки к элюенту: 1-бутил-2,3-диметилимидазолий тетрафторборат ([BdMIM][BF₄]) и 1-бутил-3-метилимидазолий бромид ([BMIM][Br]).



Рис. 1. Структурные формулы ионных жидкостей: а) [BdMIM][BF₄] и б) [BMIM][Br].

Исследование проводили в линейной области изотермы сорбции, используя предельно разбавленные растворы бензимидазолов, синтезированных сотрудниками кафедры неорганической химии Самарского университета. Структура и чистота рассматриваемых соединений были подтверждены ТСХ, ИК и ¹³С ЯМР-спектроскопией (таблица 1).

Таблица 1.

Структурные формулы исследуемых сорбатов		
№	Название соединения	Структурная формула
1	1-бензимидазол	
2	4-[(2-бензил-бензимидазол-1-ил)-метил]фенол	
3	2-[(2-бензил-бензимидазол-1-ил)-метил]фенол	
4	2-бензил-1-(3-фенилпропил)-1H-бензимидазол	
5	2-[(4,6-динитробензимидазол-1-ил)метил]фенол	

Отмечается, что высокая селективность и полное разделение всех компонентов исследуемой смеси БАС достигнуто в обеих рассматриваемых системах. Использование [VMIM][Br] ИЖ в качестве добавки в водно-ацетонитрильный элюент приводит к сокращению времени хроматографического эксперимента по сравнению с анализом, проводимым в присутствии [VdMIM][BF₄] ИЖ. Исходя из рассчитанных значений фактора асимметрии пиков A₁₀, можно сделать вывод, что при использовании обеих ИЖ наблюдается достаточно сильное размытие хвостовой части пиков исследуемых сорбатов.

В процессе исследования было изучено влияние структуры молекул, а также состава и природы элюента на хроматографическое удерживание исследуемых сорбатов с помощью полуэмпирической модели Снайдера-Сочевинского. Линейный характер зависимостей и высокие коэффициенты корреляции свидетельствуют о подчинении изучаемых систем выбранной модели. Установлено, что с увеличением содержания ацетонитрила в подвижной фазе сорбция на СПС снижается для всех анализов. С увеличением объема сорбата наблюдается увеличение углового коэффициента, что свидетельствует о преобладании дисперсионных взаимодействий.

Таким образом, рассмотрено влияние имидазольевых ИЖ на удерживание, эффективность и селективность разделения бензимидазола и его производных на СПС в условиях ОФ ВЭЖХ. Показано, что модель Снайдера-Сочевинского удовлетворительно описывает сорбцию азотсодержащих гетероциклических соединений в исследуемых системах с добавлением имидазольевых ИЖ.

Литература

1. R. Sabourian, S. Z. Mirjalili, N. Namini, F. Chavoshy, M. Hajimahmoudi, M. Safavi, HPLC methods for quantifying anticancer drugs in human samples: A systematic review, *Anal. Biochem.* 610 (2020) 113891.
2. S. Carda-Broch, M. C. García-Alvarez-Coque, M. J. Ruiz-Angel, Extent of the influence of phosphate buffer and ionic liquids on the reduction of the silanol effect in a C18 stationary phase, *J. Chromatogr. A.* 1559 (2018) 112–117.
3. S. Calabuig-Hernandez, E. Peris-García, M.C. García-Alvarez-Coque, M.J. Ruiz Angel, Suitability of 1-hexyl-3-methylimidazolium ionic liquids for the analysis of pharmaceutical formulations containing tricyclic antidepressants, *J. Chromatogr. A.* 1559 (2018) 118–127.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания Министерства образования и науки РФ №FSSS-2020-0016.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МАГНЕЗОНА I ГЛАУКОНИТОМ БЕЛООЗЕРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ САРАТОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Разуваева Л.М., Махова Т.М., Данчук А.И., Доронин С.Ю.

ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: razuvaeva2000@list.ru

В настоящее время проблема определения низких концентраций таких токсикантов, как фенолы и их производные в водах – актуальная задача аналитической химии. Фенолы влияют на здоровье человека, вызывают нарушения функций нервной системы. Пыль, пары и раствор фенола раздражают слизистые оболочки глаз, дыхательных путей, кожу, вызывая химические ожоги [1]. Существуют различные методы их определения: фотометрия, газо-жидкостная хроматография, ВЭЖХ, броматометрия и флуориметрия [2], а также их экстракционное и сорбционное концентрирование [3].

В настоящей работе реализован способ сорбционного концентрирования магнезона I глауконитом Белоозерского месторождения Саратовской области. Глауконит – минерал группы гидрослюд подкласса слоистых силикатов, распространен в осадочных породах [4]. Глауконит – натуральный природный и эффективный сорбент сточных вод. Наряду с широким распространением, существенными достоинствами этого минерала также являются невысокая стоимость, высокие сорбционные и ионообменные свойства, нетоксичность, термостойкость, зернистая структура и др. [5].

В ходе исследования сорбции фенола и его некоторых производных глауконитом было доказано, что он ведет себя недостаточно эффективно. Поэтому для улучшения характеристик сорбции проведена реакция дериватизации исходных аналитов: диазотирование и азосочетание с образованием магнезона I (модельное соединение).

Целью работы явилась оценка принципиальной возможности сорбции магнезона I глауконитом Белоозерского местонахождения Саратовской области в статических условиях. При реализации поставленной цели необходимо было решить следующие задачи: исследовать спектры поглощения магнезона I до и после его сорбции глауконитом; построить градуировочную зависимость в координатах оптическая плотность – длина волны для определения концентрации магнезона I; определить оптимальный *pH* сорбции магнезона I глауконитом.

Для спектрофотометрического определения магнезона I построена градуировочная зависимость его оптической плотности при $\lambda_{\text{макс}}=421$ нм от концентрации. Для этого предварительно готовили серию растворов магнезона I с концентрациями от $1 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ М и регистрировали электронные спектры поглощения с помощью двулучевого сканирующего спектрофотометра Shimadzu UV-1800 (рис. 1). В качестве раствора сравнения применяли водную вытяжку глауконита. Так, уравнение регрессии соответствует виду $y = 0,0413x + 0,0004$, коэффициент корреляции (R^2) – 0,9986, что позволяет использовать градуировочную зависимость для оценки содержания магнезона I.

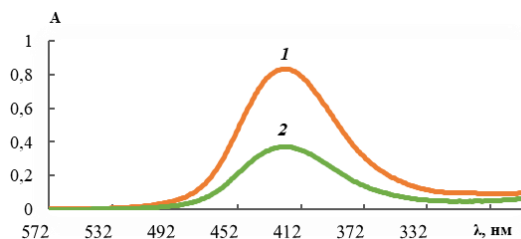


Рисунок 1 – Электронные спектры магнезона I ($I = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $2 = 9 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

Для изучения сорбции магнезона I в статическом режиме навески глауконита (по 0,50 г) помещали соответственно в колбы ёмкостью 100 мл и добавляли 25 мл раствора магнезона I ($c = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Далее растворы выдерживали при комнатной температуре и непрерывном перемешивании на горизонтальном шейкере, послецентрифугировали. Схема процесса представлена на рис. 2.

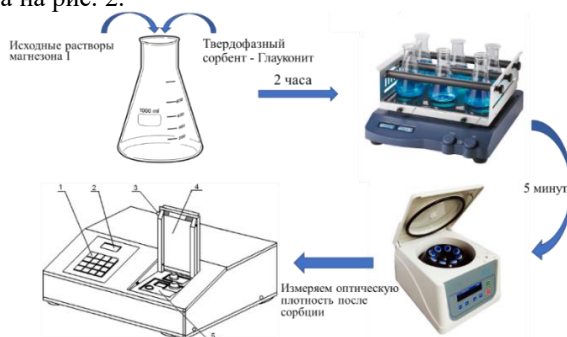


Рисунок 2 – Схема сорбции магнезона I глауконитом.

При изучении кинетики сорбции магнезона I глауконитом установлено оптимальное время сорбции. Так, равновесие достигалось после 2 часов.

Глауконит содержит силанольные группы, в связи с чем проявляет свойства слабого основания, что приводит к формированию слабощелочной среды водной вытяжки сорбента, поэтому при изучении сорбционного концентрирования важно контролировать *pH*.

В настоящей работе изучено влияния *pH* магнезона I на его сорбцию глауконитом, которую проводили в статических условиях с учетом кинетики с использованием ацетатно-аммиачных буферных растворов в интервале *pH* 2.0 – 8.0. Максимальные степени извлечения магнезона I достигались при *pH* его сорбции глауконитом в диапазоне \approx 2-6, при этом степени извлечения (*R*) превышали 95%.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод об эффективности сорбции глауконитом не фенола и его низкомолекулярных производных, а их дериватизатов, полученных реакцией азосочетания с 4-нитрофенилдиазонием.

Литература

1. Горячева В.Н., Ратуев Е.А., Елисеева Е.А., Хаустов В.В., Карнюшкин А.И. Обеспечение экологической безопасности при использовании фенолов в различных отраслях промышленности // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2018. Т. 8. № 2 (27). С. 129–137.
2. Чан Х.Д. Определение свободных фенольных экотоксикантов в строительных и бытовых материалах с применением ТСХ и цифровой цветометрии : дис. ... канд. хим. наук. Воронеж. 2016. С.17-21.
3. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Акулов А.И. Сорбция фенола глауконитом ГБРТО из его разбавленных растворов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. № 1. С.62-66.
4. Павлюкевич Ю.Г., Левицкий И.А., Баранцева С.Е. Глауконитовое сырье – основа получения функциональных материалов строительного назначения // Вест. Белорусского национ. ун-та. 2009. №. 4. С. 31-81.
5. Наумова Г.Н., Вениг С.Б., Чернова Р.К., Сержантов В.Г., Селифонова Е.И., Сплехин В.П. Сорбция некоторых лекарственных веществ Белоозёрским глауконитом // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 5. С.716-724.

ПОЛУЧЕНИЕ ПИГМЕНТОВ «НЕОБРАСТАЮЩИХ» КРАСОК ИЗ ОТХОДОВ РОДАНИДА НАТРИЯ, ОБРАЗОВАННОГО ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИАКРИЛНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА

Савченко Х.В., Жаксаликов Н.Н., Растегаев О. Ю.

ФГБОУ ВПО Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.

410008, г. Саратов, ул. Политехническая, 77

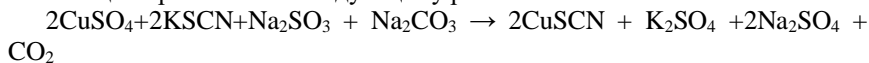
E-mail: khris_sav@mail.ru, rastegaev.O@yandex.ru

Одним из практически важных соединений тиоциановой кислоты является роданид (тиоцианат) меди, который используется в качестве пигмента для противообрастающих композиций, катализатора процессов органического синтеза, стабилизатора искусственных волокон, для приготовления электролитов гальванического меднения, для получения других соединений меди [1, 2].

Для решения важной экологической проблемы – переработки многотоннажного отхода производства полиакрилнитрильного волокна, проведен синтез роданида меди (I) из отходов роданида натрия, и получены пигменты «необрастающих» красок на его основе.

Разработана модифицированная методика синтеза роданида меди (I), с использованием которого получены пигменты белого, красного и черного цвета «необрастающих» красок.

Реакция протекает по следующему уравнению:



В ИК-спектре синтезированного роданида меди (I) присутствуют полосы: 2145 см^{-1} , 2100 см^{-1} , 2070 см^{-1} и 741 см^{-1} (рис.1), что соответствует литературным данным для чистого роданида меди (I) [3, 4] и подтверждает идентификацию полученного соединения. Кроме указанных полос в данном ИК-спектре наблюдаются слабые полосы в области 2244 см^{-1} , что возможно связано с низким содержанием остаточного полиакрилонитрила, поскольку согласно литературным данным ИК-спектр полиакрилонитрила (ПАН) содержит наиболее сильную полосу в этой области, соответствующую валентным колебаниям CN-группы [5]. В ИК-спектре синтезированного чистого роданида меди (I) из реактивов в этой области данные полосы практически отсутствуют.

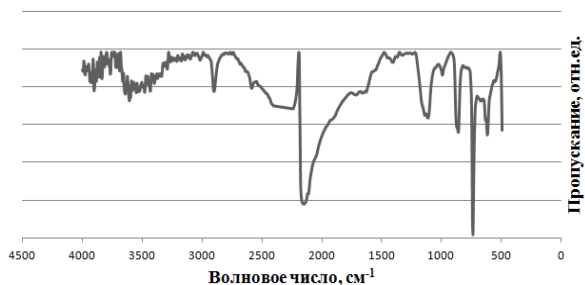


Рисунок 1 – ИК-спектр роданида меди (CuSCN) из отходов

Данные РФА образцов синтезированного из отхода соединения также подтверждают наличие в качестве основного компонента роданида меди (I) (рис.2).

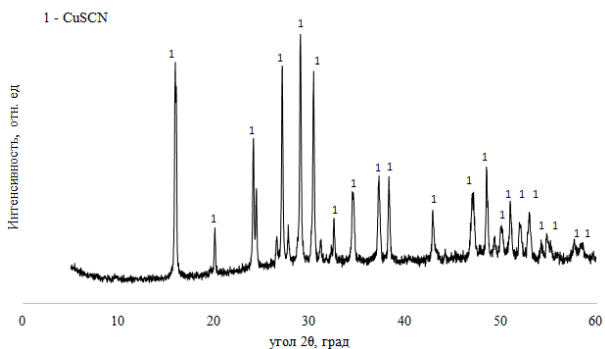


Рисунок 2 – РФА роданида меди (I) CuSCN, полученного из отходов

Получение пигментов проводилось по следующей методике: синтезированный тиоцианат меди (I) смешивали путем механического растирания в агатовой ступке с оксидами железа Fe_3O_4 или Fe_2O_3 в пропорции 1:1 по массе (рис. 3).



Рисунок 3 – Пигменты, полученные из отхода производства

Полученные пигменты охарактеризованы методом РФА (рис.4).

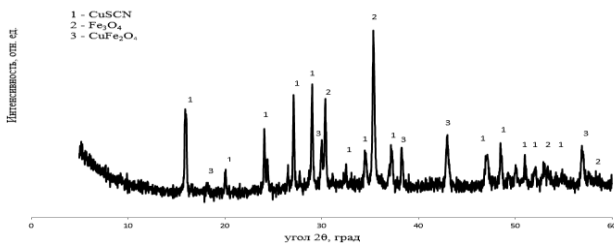


Рисунок 4 – РФА черный пигмент (смесь CuSCN из отходов с Fe₃O₄)

Таким образом, показано, что для решения важной экологической проблемы возможна переработка многотоннажного отхода производства полиакрилонитрильного волокна - отхода роданида натрия, в практически важный товарный продукт - роданид меди (I) и получение на его основе пигментов «необрастающих» красок.

Литература

1. Патент 2289545. Российская Федерация, МПК C01C3/20. Способ получения тиоцианата меди (I): № 2004132683/15: заявл. 09.11.2004: опубл. 27.06.2006 / Е. Г. Афонин.
2. Гуревич, Е.С. Современные химические методы защиты от морских обрастаний / Е. С. Гуревич. – М.: Наука, 1972.
3. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото – М.: Мир, 1991, – 536 с.
4. Структурные изменения при переходе роданида меди (II) в роданид меди (I) / Ильин А.П., Еремин Л.П., Савельев Г.Г., Куликов Н.Ф. – Известия Томского политехнического института, 1976, – С. 55-57.
5. Дехант, И. Инфракрасная спектроскопия полимеров / под ред. И. Деханта. – М.: Химия, 1976, – 472 с.

МИЦЕЛЛЯРНО-ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ХЕМОМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИОНОВ СВИНЦА, МЕДИ И КОБАЛЬТА

Серина А.Е., Данчук А.И., Доронин С.Ю.

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

Тяжелые металлы (ТМ) в настоящее время являются одними из приоритетных загрязнителей объектов окружающей среды и представляют собой потенциальную угрозу здоровью человека и животных, поскольку даже относительно низкие их концентрации проявляют высокую токсичность вследствие аккумуляции.

Задача контроля содержания ТМ в окружающей среде является актуальной в рамках аналитической химии и экологии и требует использования высокочувствительных и зачастую дорогостоящих методов их определения. Так как ТМ имеют низкие значения предельно допустимых концентраций, для дальнейшего их определения требуется предварительное концентрирование с применением различных твердофазных сорбентов [1] или жидкостно-жидкостных вариантов экстракции с последующим количественным определением методами спектрофотометрии, хроматографии и др.

Экстракция в «точке помутнения» («cloud point extraction», *CP*-экстракция) [2] – это простой, быстрый, экологически чистый и относительно недорогой метод концентрирования, обладающий рядом преимуществ перед классическими вариантами экстракции. Данный метод сводит к минимуму использование токсичных органических растворителей, альтернативой которых выбраны нелетучие, малотоксичные, негорючие поверхностно-активные вещества (ПАВ).

В настоящей работе приведены результаты исследования экстракции ионов ТМ (меди, кобальта и свинца) мицеллярно-насыщенными фазами неионногенного поверхностно-активного вещества (н-ПАВ) Тритона X-114 ($c = 0,2\%$) в виде их комплексов с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН) ($c = 2 \cdot 10^{-4}M$) (рис. 1).

Предварительно в системе Me^{2+} - ПАН были зарегистрированы электронные спектры поглощения и получены градуировочные зависимости для системы Me^{2+} - ПАН (рис. 2). Оптимальное соотношение ионов металлов к реагенту ПАН составило 1 : 25.

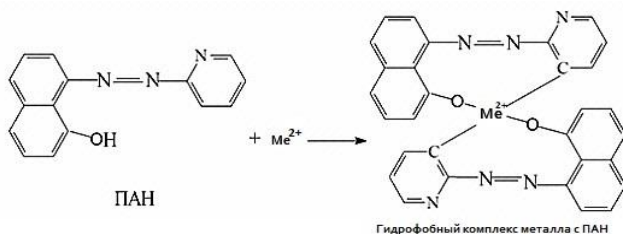


Рисунок 1 – Реакция ПАН с ионами металлов.

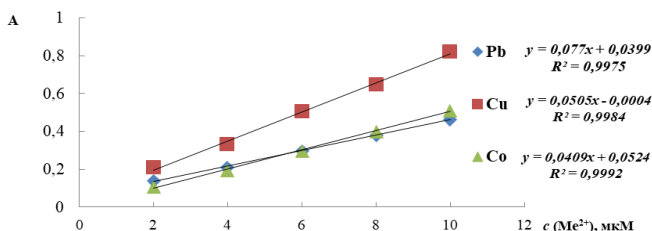


Рисунок 2 – Градуировочные зависимости для системы Me^{2+} - ПАН.

Значения коэффициентов корреляции (R^2) позволяют применять полученные градуировочные зависимости (рис. 2) для дальнейшего количественного анализа ионов ТМ.

Схема мицеллярной экстракции приведена на рисунке 3. В качестве высаливателя применяли водные растворы NaCl ($c = 2\%$).

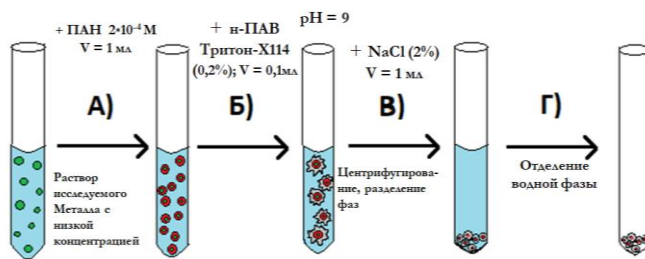


Рисунок 3 – Схема мицеллярной экстракции на основе точки помутнения.

- А) Формирование гидрофобного комплекса металла после добавления хелатирующего агента ПАН (1-(2-пиридилазо)-2-нафтол); Б) Формирование мицелл; В) Отделение фазы после добавления высаливателя; Г) Удаление водной фазы.

Фазы, находящиеся на дне пробирок, отбирали в микропланшет и фотографировали с последующей обработкой в редакторе Adobe

Photoshop CS6. После, исследуемые ионы ТМ хемометрически идентифицировали с помощью метода главных компонент (МГК) (англ. principal component analysis, PCA).

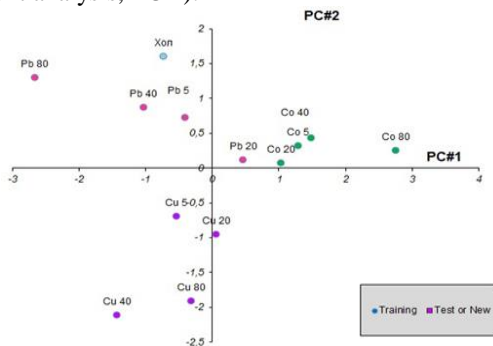


Рисунок 4 – График счетов, построенный на основе параметров цветности, полученных для мицеллярных фаз ионов свинца, меди и кобальта.

На рис. 4 представлены результаты хемометрической обработки данных, полученных в ходе обработки цифровых изображений, в частности, характеристик цветности R, G, В (красный, зеленый, синий соответственно), а также С, М, Y, К (голубой, пурпурный, желтый, черный). При исследовании данных методом PCA, особое внимание уделяется графикам счетов. Они несут в себе информацию, полезную для понимания того, как устроены данные. На графике счетов каждый образец изображается в координатах (t_i, t_j) , чаще всего – (t_1, t_2) , обозначаемых PC#1 и PC#2. Близость двух точек означает их схожесть, т.е. положительную корреляцию [3].

Таким образом, показана возможность применения PCA на исследованной системе ион ТМ – ПАН – Тритон X-114 – NaCl для реализации разделения нескольких ионов ТМ с дальнейшим их цветометрическим количественным тест-определением. Показана перспектива применения в анализе сочетания методов СР-концентрирования и PCA для других ионов ТМ.

Литература

1. Hazer O., Demir D. Speciation of chromium in water samples by solid-phase extraction on a new synthesized adsorbent // *Anal. Sci.* 2013. Vol. 29, №7. P. 29 – 34.
2. Bai Huahua, Zhou Qingxiang, Xie Guohong, Xiao Junping. Temperature — controlled ionic liquid-liquide-phase microextraction for preconcentration of lead from environment samples prior to flame atomic spectrometry // *Talanta.* 2010. Vol. 80, №5. P. 1638 – 1642.
3. Померанцев А. Л. Хемометрика в Excel: учебное пособие. // Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2014. 183 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ХЕМОМЕТРИЧЕСКИХ АЛГОРИТМОВ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ E124 И E129

Синдяев Д.С., Силаев Д.В., Русанова Т.Ю.

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

В настоящее время синтетические пищевые красители (СПК) широко используются в промышленности, в том числе пищевой и фармацевтической. СПК добавляют в пищевые продукты, напитки и фармацевтические препараты как индивидуально, так и в виде смесей, позволяющих создавать цветовую гамму, ассоциирующуюся у потребителей с натуральными продуктами (малина, апельсин, смородина, лимон и т.д.) [1,2]. СПК в определенных концентрациях могут вызывать аллергические реакции, гиперактивность и снижение концентрации внимания у детей и т.д., в связи с чем содержание СПК в продукции не должно превышать норм приемлемого суточного поступления, определенных ФАО/ВОЗ для пищевых добавок. Перспективным способом контроля содержания СПК является использование недорогого и общедоступного спектрофотометрического метода в совокупности схемометрической обработкой данных спектров. Целью данной работы явилась разработка способа отдельного определения красителей Красный очаровательный АС (E129) и Понсо 4R (E124) в смеси с использованием хемометрического алгоритма – метода проекций на латентные структуры (ПЛС) на основе спектров поглощения.

На рис. 1 представлены электронные спектры поглощения индивидуальных красителей. Как видно из рисунка в спектре красителя E129 наблюдается широкая полоса с максимумом в области 485 нм, для E124 характерна полоса с максимумом при 507 нм. Таким образом, спектры пересекаются практически во всем диапазоне и отдельное определение красителей по оптической плотности в максимуме поглощения невозможно. В качестве образцов (модельных смесей) для применения хемометрических алгоритмов ПЛС-1 и ПЛС-2 использовался набор из 16 растворов, содержащих оба красителя в различных концентрациях (табл. 1).

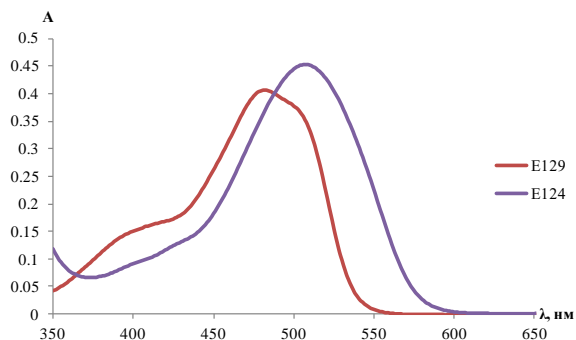


Рис. 1. Спектры поглощения водных растворов красителей ($C=10$ мг/л)

Таблица 1. Концентрации E124 и E129 в смесях для обучающего набора, $C \cdot 10^{-5}$ моль/л.

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
E124	1	2	3	4	2.5	3.5	4.5	4.5	4	3.5	3	2	1.5	1	0.5	0.7
E129	1	2	3	4	2.5	3.5	4.5	0.5	1	1.5	2	3	3.5	4	4.5	0.7

Первым этапом моделирования данных с использованием метода ПЛС является выбор оптимального числа латентных переменных (ЛП). Точность многомерной градуировки принято характеризовать величиной RMSEC (среднеквадратичная ошибка градуировки), а точность предсказания величиной RMSEP (среднеквадратичной ошибкой прогноза). Выбор оптимального числа ЛП был осуществлен на основании минимального значения RMSEP, при котором, однако, не наблюдается резкого возрастания значения RMSEC, что определяет оптимальную сложность модели.

Наиболее подходящим числом ЛП для определения E124 методом ПЛС-1 является 7, методом ПЛС-2 – 8; для определения E129 предложенными методами наиболее подходящее число ЛП – 1.

При оптимальном количестве ЛП проводили моделирование данных спектров поглощения методами ПЛС-1 и ПЛС-2. Основные параметры моделей для определения E110 и E124 суммированы в таблице 2.

Таблица 2. Параметры моделей определения E124 и E129 методами ПЛС-1 и ПЛС-2

СПК	Метод	Обучающий набор			Проверочный набор		
		Уравнение	R ²	RMSEC	Уравнение	R ²	RMSEP
E124	ПЛС-1	$y = 1.00x + 0.00$	0.98	0.0193	$y = 0.35x + 12.32$	1.00	11.28
	ПЛС-2	$y = 1.00x + 0.00$	0.98	0.0362	$y = 1.69x + 1.45$	0.35	28.76
E129	ПЛС-1	$y = 1.00x + 0.00$	1.00	0.0004	$y = 0.99x + 0.49$	1.00	0.2911
	ПЛС-2	$y = 1.00x + 0.00$	1.00	0.0787	$y = 1.00x + 0.00$	1.00	0.2574

Как видно из данных таблицы 2 уравнения зависимостей «измерено-предсказано» для красителя E129 имеют тангенс наклона близкий к 1 и свободный член близкий к нулю; коэффициент корреляции близок к 1; что говорит о высоком качестве этих моделей. Таким образом, возможно определение E129 обоими методами, в отличие от E124. Правильность определения E129 с использованием алгоритмов ПЛС-1 составляет 97-99%; ПЛС-2 показывает правильность 98-102%. Правильность определения E124 не является приемлемой для определения СПК в смеси.

Таким образом, показана возможность индивидуального определения синтетического пищевого красителя E129 на фоне E124 проекционными методами ПЛС-1 и ПЛС-2 с использованием спектров поглощения. Оценены среднеквадратичные ошибки градуировки и прогноза, на основании которых подобраны оптимальное количество латентных переменных для данных методов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 20-33-90097

Литература

1. Смирнов Е.В. Пищевые красители. Справочник / Е.В. Смирнов. СПб: Профессия, 2009. 352 с.
2. Чушов В. И. Технология лекарств промышленного производства // Винница: Нова Книга. 2014. С. 403-445.

ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НОВОКАИНА

Соколова Т.А., Доронин С.Ю.

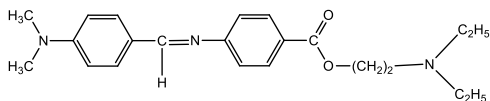
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: tata.sokolova-95@yandex.ru

Местные анестетики, к которым, в частности, относится новокаин (прокаина гидрохлорид), получили широкое применение на разных этапах медицинской помощи, однако, достаточно часто в клинической практике сталкиваются с таким эффектом как системная токсичность местноанестезирующих веществ (МАВ) [1].

Вышесказанное обуславливает очевидную необходимость в разработке надежных, экспрессных и селективных способах извлечения и определения МАВ на уровне микрограммовых количеств в лекарственных средах, биологических объектах и объектах окружающей среды.

Недостатки аналитических реакций, применяемых при спектрофотометрическом определении органических аналитов (медленное и неколичественное протекание, сильная зависимость от условий проведения - pH, температуры, растворителя и т.д.) могут быть устранены моделированием среды, включающей как индивидуальные представители поверхностно-активных веществ (ПАВ) так и их смеси. Последние являются альтернативой классическим растворителям и имеют ряд преимуществ: нелетучи, малотоксичны, солюбилизуют как гидрофобные, так и гидрофильные органические соединения.

Известные в литературе фотометрические методики определения ароматических аминов, к которым относится и новокаин, базируются на реакции их конденсации с ароматическими альдегидами (*n*-диметиламинобензальдегидом (ДМАБА)) в кислой среде с образованием интенсивно окрашенных аналитических форм - оснований Шиффа (ОШ):



Основание Шиффа (ОШ)

В целях увеличения чувствительности реакции предложена фотометрическая методика определения новокаина с применением смешанных мицелл анионных и неионных ПАВ, и состоящая в двойном эффекте «псевдофазного» (мицеллы анионных ПАВ) и «cloud point» (мицеллярно-насыщенные фазы неионных ПАВ) концентрирования аналитических форм оснований Шиффа (ОШ) [2].

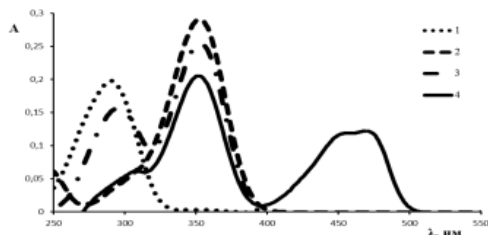


Рисунок 1. Спектры поглощения: 1 - новокаин; 2 - ДМАБА; 3 - система новокаин – ДМАБА в среде ЦБР (рН 3); $c_{\text{реактантов}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М; 4 - система новокаин – ДМАБА – ДДС в среде ЦБР (рН 3); $c_{\text{ДДС}} = 7 \cdot 10^{-3}$ М.

Изучен характер фазового разделения в системе: новокаин – ДМАБА – ДДС – Тритон X-114 при варьировании концентраций неионного ПАВ и неорганического высаливателя (NaCl) в интервале ($4.0 \cdot 10^{-4} - 4.8 \cdot 10^{-3}$) и (0.2 – 1.0) М и определены зависимости оптической плотности и изменения объема мицеллярной фазы от их массовой доли (рис. 2). Установлен оптимальный интервал концентраций Тритона X-114 и NaCl, которые составили соответственно ($2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$) и (0.7 – 1.0) М.

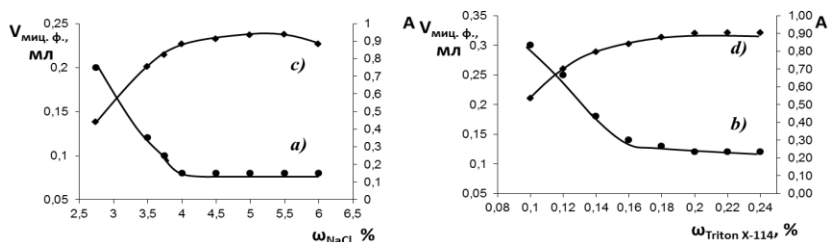
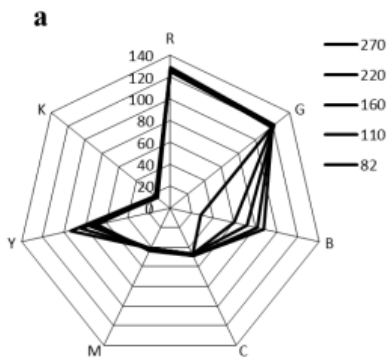


Рисунок 2. Зависимость объема мицеллярной фазы (а, b) и оптической плотности (с, d) системы новокаин-ДМАБА-ДДС ($c_{\text{новокаин}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $c_{\text{ДМАБА}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М; $c_{\text{ДДС}} = 7 \cdot 10^{-3}$ М).

В последнее время вызывает устойчивый интерес применение в анализе цветотрии, базирующейся на способах измерения цвета и его количественном выражении. Основными носителями информации, указывающими о содержании тестируемого вещества на заданной

матрице, являются цвет, его интенсивность, яркость, ток и насыщенность. Для количественной оценки цвета созданы различные цветовые системы – RGB, CMY(K), XYZ, Lab, HSB. Система RGB образована тремя основными цветами – красным (R), зеленым (G) и синим (B), которые отвечают монохроматическому излучению с длинами волн 700,0; 546,1 и 435,8 нм соответственно. Эти характерные параметры позволяют построить градуировочную зависимость усредненных цветиметрических характеристик R, G и B от логарифма концентрации исследуемого аналита [3].

В оптимальных условиях были получены цифровые изображения окрашенных ОШ мицеллярно-насыщенных фаз ПАВ (Тритона X-114 и ДДС), проведена их обработка при помощи программного обеспечения Adobe Photoshop и определены значения интенсивностей цветовых каналов модели RGB. По полученным цветовым шкалам строили профили лепестковых диаграмм (ЛД) в координатах цветовых параметров моделей RGB и CMYK (рис. 3). Рассчитывали периметр (P) и площадь (S) профилей ЛД в MS Excel по формулам: $P = \sqrt{a^2 + b^2 - 2ab \cos(ab)}$, $S = a + b \sin(ab)$, где a,b – стороны треугольника, $\cos(ab)$ – косинус угла между сторонами a,b, $\sin(ab)$ – синус угла между сторонами a,b.



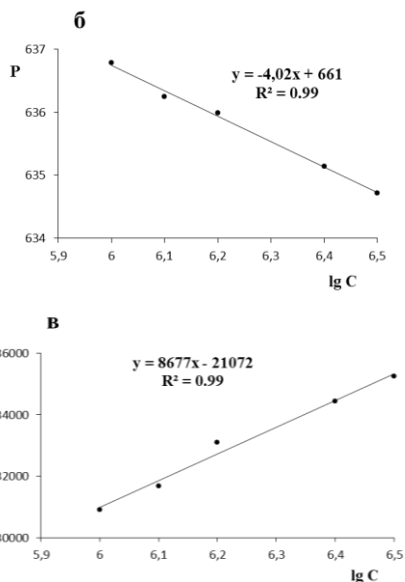


Рисунок 3. Профили ЛД в координатах цветовых каналов R, G, B, C, M, Y, K. при различных концентрациях новокаина нг/мл (а), зависимости периметра ЛД (б) и площади ЛД (в) от lgc (новокаина).

Построены линейные зависимости периметра ($y = -4.02x + 661$, $r^2 = 0.99$) и площади ($y = 8677x - 21072$, $r^2 = 0.99$) от lgc (новокаина) (рис. 3б, в). Полученные данные могут также быть применены для количественного определения новокаина в диапазоне концентраций от 82 до 270 нг/мл с пониженным пределом обнаружения 48 нг/мл для зависимости периметра и площади ЛД соответственно, с погрешностью определения, не превышающей (10 – 15) %.

Литература

1. Фесенко В. С. «Серебряная пуля» получает признание: новые рекомендации относительно интоксикации местными анестетиками // МНС. 2011. № 7-8. С 33 -45.
2. Пат. 2715997 Российская Федерация. Способ количественного определения новокаина / С.Ю. Доронин, Т.А. Соколова. – Заявка № 2019135824 от 08.11.2019; опубл. 05.03.2020, Бюл. № 7.
3. Шульц Э.В., Моногарова О.В., Осолок К.В. Цифровая цветометрия: аналитические возможности и перспективы использования // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. 2019. Т. 60. №2. С. 79 – 87.

ПАРОФАЗНЫЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ШАЛФЕЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО, ПУСТЫРНИКА ОБЫКНОВЕННОГО И ТИМЬЯНА ПОЛЗУЧЕГО

Толочилин Н.А., Иванова Р.Э., Онучак Л.А.

Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева
443086, г. Самара, Московское ш. 34
E-mail: nitol98@mail.ru

Для медицины большой интерес представляют натуральные фармацевтические препараты, произведенные из сырья лекарственных растений. От искусственно синтезируемых лекарств они отличаются своей безопасностью и комплексностью полезного действия. Поэтому у фармакологии появляется потребность в экспрессных методиках определения подлинности и качества используемого лекарственного растительного сырья (ЛРС) для производства фитопрепаратов. С учетом роста производства и появления новых более эффективных лекарственных форм (таблетки, капсулы, аэрозоли и др.), методики, предложенные в Государственной Фармакопее РФ, являются слишком громоздкими для экспрессного анализа, а отсутствие общепринятого метода приготовления экстрактов влечет за собой погрешности в определении многокомпонентного состава ЛРС из-за мешающего влияния растворителей.

Целью данной работы являлось исследование лекарственного растительного сырья семейства яснотковых (шалфей лекарственный, пустырник обыкновенный, тимьян ползучий) методом статического парофазного газохроматографического анализа, а также изучение возможности использования этого метода для определения подлинности ЛРС.

Объектами исследования являлись следующие образцы лекарственных растений: аптечные сборы «шалфей лекарственный» (ООО «Парафарм», г. Пенза), «пустырника обыкновенного» (АО «Красногорсклексредства», г. Красногорск), а также «тимьян ползучий», собранный в ботаническом саду г. Самара.

Для получения РПФ проводили газовую экстракцию при температуре 40-140°C в течение 20 минут с интервалом в 20°C. Оптимальную температуру парофазной экстракции выбирали с помощью метода внутреннего стандарта. Эксперимент проводили на газовом хроматографе

«Кристалл 5000.2», с кварцевой капиллярной колонкой «RTX-5» с малополярной 5%-дифенил-95%-диметилполисилоксановой неподвижной фазой (30м×0,32мм, $d_f = 0,25$ мкм) и ПИД в режиме линейного программирования температуры. Из экспериментальных данных рассчитывали индексы удерживания Ван-ден-Доола и Кратца (I_i^T) при линейном программировании температуры и относительные площади пиков ($A_{отн,i}$) компонентов, выделившихся из ЛРС в паровую фазу. Идентификацию компонентов осуществляли по индексам удерживания с помощью литературных данных и электронной библиотеки NIST 2.0.

В РПФ образца шалфея лекарственного (экстракция при 120°C) зарегистрирован 21 компонент с временами удерживания от 2,90 до 32,09 минут в интервале индексов удерживания $I_i^T = 364 - 1418$. Из них, в качестве основных ($A_{отн,i} \geq 1\%$), можно выделить 14 соединений, из которых доминирующими по содержанию являются борнеол (1147, 16,69%), сабинен (951, 15,48%), α -туйон (1107, 15,44%). В числе других основных компонентов идентифицированы терпены: α -пинен (935), β -мирцен (992), п-цимен (1026); терпеноид 1,8-цинеол (1030); альдегид октаналь (979) и углеводороды: 3-метилбутен-1 (452), 2-метилоктан (852).

В РПФ образца пустырника обыкновенного (экстракция при 80°C) зарегистрировано 28 компонентов с временами удерживания от 2,91 до 27,66 минут в интервале индексов удерживания $I_i^T = 376 - 1293$. Из них, в качестве основных ($A_{отн,i} \geq 1\%$), выделено 20 соединений. Доминирующим по содержанию является пара-цимен (1025, 17,13%). Кроме того, в состав основных компонентов РПФ пустырника входят терпены: α -туйен (928), $\alpha(\beta)$ -пинен (935, 976), β -мирцен (992), α -терпинен (1017); терпеноиды: 1,8-цинеол (1030), цитронеллаль (1152), терпинен-4-ол (1187), тимол (1293); альдегид 2-метилпропаналь (554); кетон 6-метил-5-гептен-2-он (981) и гетероциклическое соединение тиофен (649).

В РПФ образца тимьяна ползучего (экстракция при 80°C) зарегистрировано 55 летучих компонентов с временами удерживания от 2,82 до 34,97 минут в интервале индексов удерживания $I_i^T = 323 - 1508$. Из которых 14 соединений принято в качестве основных ($A_{отн,i} \geq 1\%$). Доминирующим по содержанию является β -пинен (976, 24,78%). В числе других основных компонентов идентифицированы терпены: α -туйен (928), $\alpha(\beta)$ -пинен (935, 976), β -мирцен (992), $z(e)$ - β -оцимен (1037, 1047); альдегиды: пропаналь (501), 2-метилпропаналь (554), октаналь (979) и спирты: 2-метил-гексанол-1 (1030), бензиловый спирт (1033).

Во всех трех образцах присутствуют в различных концентрациях 2-метилпропаналь (556), тиофен (650), α -пинен (935), октаналь (979), β -мирцен (991).

Из полученных данных были построены диаграммы «относительная площадь пика – индекс удерживания» (headspace-спектры) которые дают информацию о качественном (I_i^T) и количественном ($A_{отн,i}^{\%}$) составах паровой фазы ЛРС. Его можно использовать для установления подлинности сырья как своеобразный «штрих-код» объекта, что позволяет избежать трудоемкого покомпонентного сравнения.

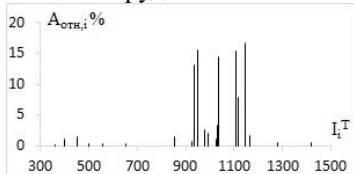


Рис. 1. Headspace-спектр ЛРС шалфея лекарственного

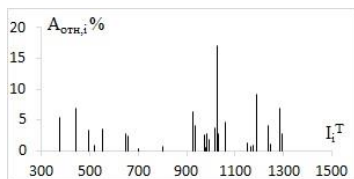


Рис. 2. Headspace-спектр ЛРС пустырника обыкновенного.

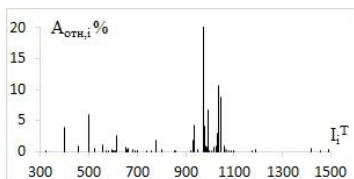


Рис. 3. Headspace-спектр ЛРС тимьяна ползучего.

На headspace-спектре ЛРС шалфея лекарственного (рис. 1) при низком содержании легко- и слаболетучих компонентов РПФ присутствует специфичная область среднелетучих веществ (I_i^T 924-1167) с большим количеством доминирующих компонентов паровой фазы.

На headspace-спектре ЛРС пустырника обыкновенного (рис. 2) примечательно рассредоточенное расположение легколетучих соединений до $I_i^T = 803$. Область среднелетучих веществ ярко выражена и обособлена. От $I_i^T = 1152$ на диаграмме хорошо отличим участок со слаболетучими компонентами РПФ пустырника.

На headspace-спектре ЛРС тимьяна ползучего (рис. 3) присутствует четко выраженная область легколетучих, а также среднелетучих компонентов (I_i^T 921-1188). Слаболетучие компоненты практически отсутствуют.

При сравнении полученных в результате работы диаграмм «относительная площадь пика – индекс удерживания» (headspace-спектров) можно сделать вывод, что каждая из них специфична и может использоваться для идентификации и установления подлинности растений рассмотренных видов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания № FSSS-2020-0016.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ МАГНЕЗОНА I НАНОВОЛОКНОМ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА-6

Фомина А.Д., Махова Т.М., Данчук А.И., Доронин С.Ю.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: aleksa_fomina00@mail.ru

Органические токсиканты чрезвычайно разнообразны по своему строению и свойствам и, как правило, являются приоритетными загрязнителями водных сред [1]. Концентрирование и последующее определение таких веществ остается одной из актуальных задач аналитической химии, в связи с их низким содержанием в водных объектах [2]. Известно, что большую опасность представляют фенольные соединения, содержащиеся в сточных водах предприятий ряда отраслей промышленности [3]. В связи с этим особенно важна разработка методов обесфеноливания промышленных сточных вод [4].

Для этих целей применяют сорбционное концентрирование, одно из главных преимуществ которого является возможность извлечения загрязнений различной природы [5]. Исследования в этой области сводятся к поиску экономически выгодных и экологически приемлемых технологий получения продуктов с заданными свойствами. Поэтому актуальна разработка подходов для получения новых эффективных твердофазных сорбентов с улучшенными сорбционными характеристиками.

Широкое применение среди сорбентов органических соединений нашли полимерные материалы на основе полиамида. Так, алифатические полиамиды обладают хорошими механическими свойствами, что обусловлено высокой степенью кристалличности и наличием межмолекулярных водородных связей.

В настоящей работе в качестве сорбентов применяли полимерные нановолокна (нетканые материалы, НМ) на основе полиамида-6 (ПА-6), полученные методом бескапиллярного электроформования.

Для получения НМ, полиамид, массой 15 г растворяли в 100 мл смеси уксусной и муравьиной кислот (2:1), и помещали формовочный раствор в ванну установки для электроформования (NanospiderNSLab, Elmarco, Чехия). Создаваемое напряжение составляло 70 кВ, расстояние между электродом и подложкой – 160 см, скорость вращения электрода – 8 об./мин. Температура – $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$, влажность – $(15 \pm 5) \%$.

Морфологию полученных НМ изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 1). Как видно и рис. 1, НМ имели нановолоконную структуру, в поперечном сечении – округлую форму. Поверхности нановолокон однородны и не имели видимых дефектов, диаметр волокон составил (170 ± 30) нм.

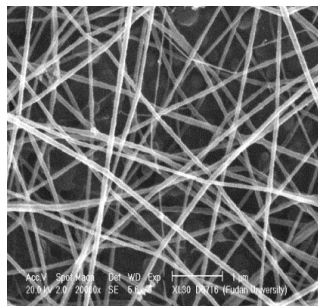
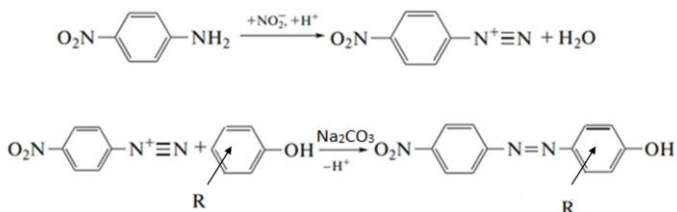


Рисунок 1 – Микрофотография нановолокон на основе ПА-6.

Проведенные предварительные исследования показали, что НМ на основе полиамида недостаточно эффективны для извлечения фенола и его некоторых низкомолекулярных производных, в связи с малым размером их молекул по сравнению с размером пор (межволоконных расстояний) полученного НМ. Для улучшения эффективности сорбции предложена дериватизация аналитов 4-нитроанилином (схема).



В настоящей работе изучали сорбционное концентрирование фенольного соединения – магнезона I, как модельного нитрофенилазо-производного резорцина.

Предварительно исследована кинетика сорбции магнезона I. Для этого образцы нетканых материалов ПА-6 помещали в плоскодонные колбы вместимостью 25 мл, добавляли 2 мл растворов изучаемого азокрасителя с постоянной концентрацией и выдерживали при комнатной температуре в течение двух часов при непрерывном перемешивании на горизонтальном шейкере. Затем через равные промежутки времени (30, 60, 120 мин) отбирали аликвотную часть раствора и спектрофотометрически определяли их остаточную концентрацию; рассчитывали степень извлечения $R, \%$. По полученным результатам строили зависимость степени извлечения от времени (рис. 2).

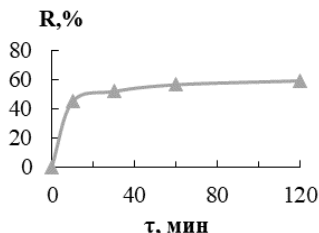


Рисунок 2 – Кинетика сорбции магнетона I нетканым материалом на основе ПА-6.С (магнетона I) = $2 \cdot 10^{-5}$ М, V – 25 мл, $m_{HM} = 0,015 - 0,020$ г.

сорбции магнетона I в статических условиях с учетом его кинетики сорбции (3.0 - 10.0, ацетатно-аммиачные буферные растворы). Контроль *pH* проводили с применением портативного *pH*-метра. В табл. 1 представлены рассчитанные значения степеней извлечения изучаемого азокрасителя в зависимости от *pH*.

Таблица 1 – Зависимость степени извлечения магнетона I от *pH* раствора

<i>pH</i>	3	4	5	6	7	8	9	10
R, %	88,31	90,04	94,90	94,79	89,10	86,36	65,63	35,35

Таким образом, установлено, что максимальная степень извлечения магнетона I достигается при *pH* 5, что может быть связано с электростатическим взаимодействием анионных частиц азокрасителя с протонированными в кислой среде амидными группами ПА-6.

Литература

1. Оценка и нормирование качества природных вод: критерии, методы, существующие проблемы: учебно-методическое пособие. сост. О.В. Гагарина. Ижевск: Издательство «Удмуртский университет». 2012. 199с.
2. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03 "Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования". Утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 27.04.2003 №78, введ. 15.07.2003. М.: Минздрав РФ. 1998. 77 с.
3. Подолина Е.А., Рудаков О.Б. Современные способы концентрирования фенолов из объектов окружающей среды: тезисы докл. инт. конф. «Бутлеровские чтения». Воронеж, 2009. С. 28-29.
4. Рабинович Г.Ю., Ковалев Н.Г., Сульман Э.М. Биоконверсия органического сырья в удобрения и кормовые добавки: Монография / Тверь: ТГТУ, 1999.-168 с.
5. Делягин Н.Н. Очистка фенольных сочных вод. М.: Сройиздат, 1965. – 238 с.

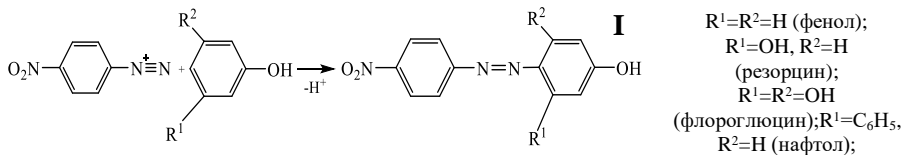
ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛОВ С ИХ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ

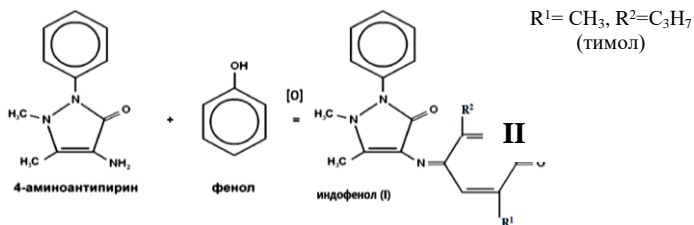
Цыгулёва Э.И., Доронин С.Ю.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: musja2525@mail.ru

Фенолы широко используются во многих промышленных областях, включая производство красителей, пластика, лекарств и много другого. Из-за их канцерогенности и высокой токсичности фенолы включены в списки приоритетных загрязнителей окружающей среды (воды, воздуха) (ПДК – в воздухе 5 мг/м³, в водоёмах 0,001 мг/л) во многих странах мира. Поэтому определение фенолов в различных объектах имеет большое значение для безопасности человеческой жизни. Для предотвращения негативного влияния фенолов на ООС, необходим надёжный и экспрессный их контроль. Поэтому тест-определение как раздельного, так и суммарного их содержания на уровне долей ПДК, например, изомерных фенолов или фенолов с близкими свойствами, является актуальной аналитической задачей.

Для предварительного концентрирования и последующего суммарного и раздельного определения фенолов предложена методология мицеллярной экстракции в "точке помутнения" («cloud point» extraction, СР-экстракция). Экстрагентами являются разбавленные водные растворы неионных ПАВ, которые при нагревании, изменении рН, добавлении различных высаливателей разделяются на две изотропные фазы: обогащенную и обедненную ПАВ [1]. Эффективность СР-экстракции может быть повышена реализацией двух аналитических реакций на примере систем: 4-нитрофенилдиазоний – фенол - Тритон X-100 – NaOH и 4-аминоантипирин – фенол – K₃Fe(CN)₆ – Тритон X-100 – Na₂CO₃ (определяют «фенольный индекс»):





Указанными реакциями неокрашенные фенолы переводили в окрашенные аналитические формы соответственно азосоединений или индофенолов. Интенсивность окраски полученных мицеллярных фаз регистрировали цифровым фотоаппаратом высокого разрешения. Для суммарного и раздельного определения содержания α - и β -нафтолов применяли как цветометрические (R, G, B- каналы), так и геометрические (площадь и периметр) параметры профилей лепестковых диаграмм. Для этого необходимую часть цветного изображения усредняли, применяя графический редактор AdobePhotoShop CS5, до одного пикселя. После усреднения цвета, у полученного изображения определяли яркость цветовых параметров R, G, B, M, J, K. Полученные цветометрические данные представляли в виде лепестковых диаграмм с 6 осями (рис.1).

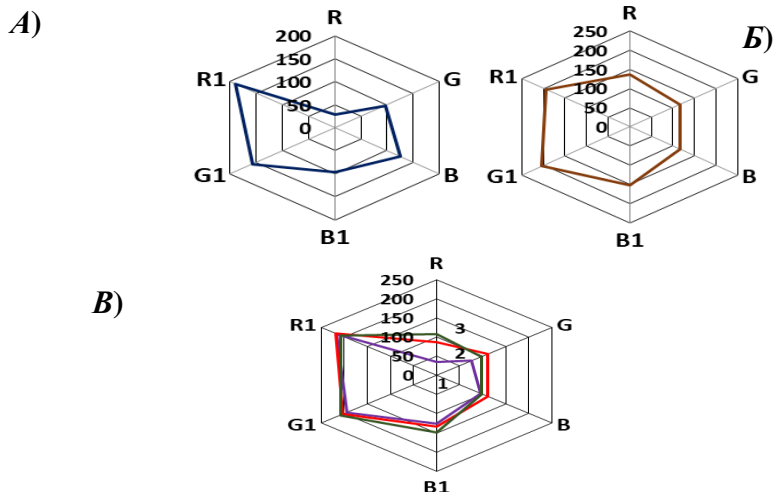


Рис. 1. Профили лепестковых диаграмм при определении нафтолов: А - α -нафтол; Б - β -нафтол; В - смесь α - и β -нафтолов: 1 - 9:1(α : β); 2 - 5:5(α : β); 3 - 1:9(α : β), RGB –реакция (I), R₁G₁B₁ – реакция(II)

Как видно из рис. 1, каждый фенол имеет свой индивидуальный профиль, который характеризуется индивидуальной формой ЛД. Для количественной оценки содержания фенолов применяли как цветометрические (R , G , B), так и геометрические (площадь, S и периметр, P) параметры полученных ЛД. Уравнения регрессии и величины достоверности аппроксимации имеют следующий вид: периметр - $y = 278x - 1013$, $R^2 = 0,97$; площадь - $y = 20182x - 87649$, $R^2 = 0,99$ (для α -нафтола); периметр - $y = 135x - 193$, $R^2 = 0,96$; площадь - $y = 9445,3x - 26709$, $R^2 = 0,99$ (для β -нафтола) (таб. 1).

Таб. 1 - Градуировочные зависимости площади S и периметра P ЛД от rc для исследованных фенолов

Аналит	Корреляционные уравнения		
	RGB	S	P
Фенол	$Y_G = 52,6x - 216$ $R^2 = 0,982$	$S = 8180x - 34000$ $R^2 = 0,977$	$P = 171x - 527$ $R^2 = 0,978$
Резорцин	$Y_G = 54,3x - 235$ $R^2 = 0,985$	$S = 9380x - 43360$ $R^2 = 0,985$	$P = 182x - 625$ $R^2 = 0,963$
Флороглюцин	$Y_G = 38,4x - 141$ $R^2 = 0,970$	$S = 6130x - 24650$ $R^2 = 0,973$	$P = 140x - 392$ $R^2 = 0,985$
α -нафтол	$Y_B = 37,3x - 143$ $R^2 = 0,994$	$S = 20182x - 87649$ $R^2 = 0,993$	$P = 278x - 1013$ $R^2 = 0,972$
β -нафтол	$Y_R = 49,6x - 185$ $R^2 = 0,984$	$S = 9445x - 26709$ $R^2 = 0,993$	$P = 135x - 193$ $R^2 = 0,964$
Тимол	$Y_G = 54,2x - 267$ $R^2 = 0,994$	$S = 9445x - 26709$ $R^2 = 0,993$	$P = 135x - 325$ $R^2 = 0,995$

Следует отметить, что применение цветометрических параметров не одной, а двух реакций дериватизации, осуществляемых параллельно для одного и того же аналита, позволило проводить достоверное определение более низких их концентраций (1×10^{-7} – 8×10^{-7} М), применение одной реакции дает малоразличимые профили фенолов, что не позволяет осуществлять достоверную идентификацию.

Мицеллярные фазы ПАВ являются не только альтернативой органическим экстрагентам, но и тест-средствами для разработки целого спектра методик, как идентификации фенолов, так и количественного их определения, не уступающего по прецизионности спектрофотометрическим вариантам. Показаны перспективы дальнейшего применения СР-экстракции для эффективного извлечения фенолов.

Литература

1. Жестовская Е.С., Доронин С.Ю. Мицеллярная экстракция в «точке помутнения» - как способ концентрирования фенолов // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 45. № 2. С. 66.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ФЕНОЛ - 4-АМИНОАНТИПИРИН - $K_3[Fe(CN)_6]$ - Na_2CO_3 - ТРИТОН X-100 В ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ И ПОЛИТЕРМИЧЕСКОМ РЕЖИМАХ

Чеботарева Е.А., Цыгулёва Э.И., Доронин С.Ю.

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

Сточные воды многих крупных промышленных предприятий (нефтехимических комплексов) имеют в своем составе широкий спектр вредных веществ различных классов, в том числе фенол и его замещенные. В зависимости от технологического процесса производства, компонентный состав фенольных соединений в исследуемых пробах может быть разнообразным. Поэтому определение индивидуального состава (т.е. какие фенолы и в каком количестве) фенольных соединений характеризуется низкой точностью результатов анализа. Однако близкие значения ПДК, а также сходство химико-аналитических свойств различных фенолов не позволяют определять их раздельно, а контролировать лишь их суммарное содержание.

В большинстве работ для определения суммарного содержания фенольных соединений в водных средах применяют спектрофотометрический метод. Общим реагентом является 4-аминоантипирин (4-АА) в присутствии гексацианоферрата (III) калия и аммонийно-аммиачного буферного раствора. Также возможна замена 4-АА диазотированной сульфаниловой кислотой [1].

Ранее изучено цветометрическое определение фенола по реакции 4-аминоантипирин и гексацианоферрата (III) калия с применением мицеллярной экстракции неионными ПАВ [2].

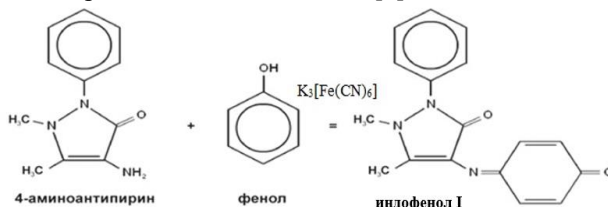


Схема исследуемой реакции

В данной работе приводятся результаты изучения влияния температуры на характер фазового разделения системы фенол – 4-аминоантипирин – $K_3[Fe(CN)_6]$ – Тритон X-100 - Na_2CO_3 . Полученные растворы, нагревали на водяной бане при температуре 30 - 80 °С. При достижении необходимых температур, полученные окрашенные мицеллярно-насыщенные фазы ПАВ фотографировали, обрабатывали в графическом редакторе Adobe PhotoShop CC 2019 и находили значения интенсивностей цветовых каналов модели RGB. По полученным значениям строили градуировочные зависимости яркости цветового канала В от температуры нагревания (30-80 °С) (рис. 1).

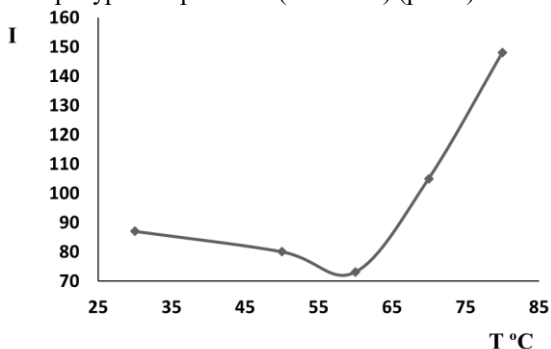


Рисунок 1 - Зависимость яркости канала В от температуры нагревания (30-80 °С) системы фенол - 4-АА - $K_3[Fe(CN)_6]$ - Na_2CO_3 - Тритон X-100. $C(\text{фенола}) = 2 \cdot 10^{-5}$ М; $C(4\text{-АА}) = 1 \cdot 10^{-3}$ М; $C(K_3[Fe(CN)_6]) = 0,08\%$; $C(Na_2CO_3) = 0,25$ М; $C(\text{Тритон X-100}) = 3\%$.

Из рис. 1 видно, что с ростом температуры интенсивность канала В снижается до 60°С (рост концентрации индофенола I), а затем возрастает, что обусловлено разрушением аналитической формы и, как следствие, снижением ее концентрации.

Спектр поглощения системы представлен на рис.2, который также демонстрирует снижение оптической плотности в максимуме поглощения индофенола I, который с увеличением температуры подвергается окислительной деструкции.

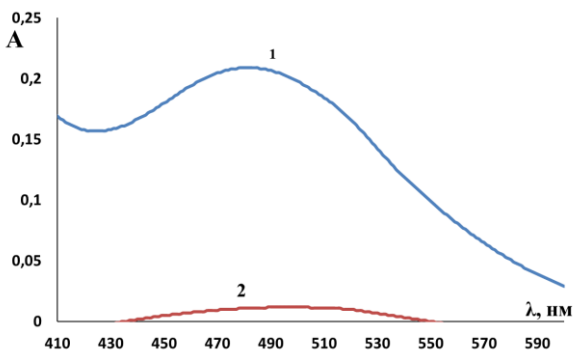
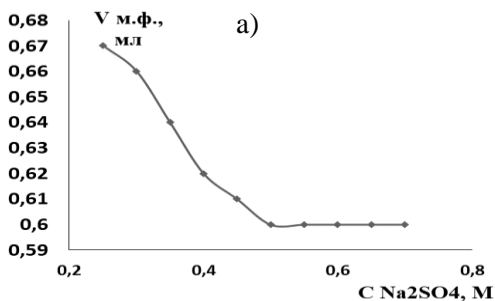


Рисунок 2 – Спектры поглощения исследуемой системы.
1 – без нагревания; 2 – при 80 °С.

Таким образом, для оптимального выхода аналитической формы индофенола I требуется контроль температуры при получении мицеллярных фаз Тритона X-100 в политермическом режиме.

Для дальнейшего исследования предложен вариант фазового разделения исследуемой системы в изотермическом режиме в присутствии Na_2SO_4 . – как высаливающего агента.

Изучено влияние Na_2SO_4 на систему: фенол - 4-АА - $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - Na_2CO_3 - Тритон X-100 в интервале его концентрации от 0,15 до 0,7 М. На рисунке 3 представлена зависимость объема мицеллярных фаз исследуемой системы от концентрации Na_2SO_4 (a) и яркости цветового канала R от концентрации Na_2SO_4 (b). Из рисунка видно, что с увеличением концентрации соли объем мицеллярной фазы уменьшается, и яркость канала R снижается и эти значения постепенно выходят на плато. Оптимальная концентрация Na_2SO_4 составила 0,5 М.



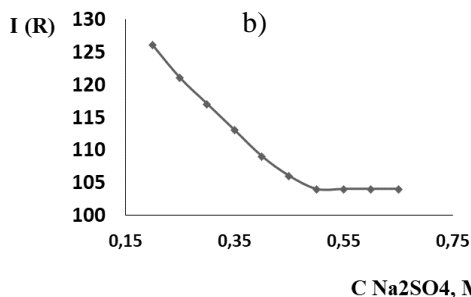


Рисунок 3 – Зависимость яркости канала R от концентрации Na₂SO₄ (а), зависимость объема мицеллярных фаз от концентрации Na₂SO₄ C(Na₂SO₄) = 0,25-0,7 М.

Таким образом, изучены особенности фазового разделения системы: фенол - 4-АА - K₃[Fe(CN)₆] - Na₂CO₃ - Тритон X-100 в политермическом и изотермическом режимах. Показано разрушение индофенола I при нагревании до $t = 60^{\circ}\text{C}$ и выше. Показаны перспективы дальнейшего изучения системы при температуре (20-25) $^{\circ}\text{C}$ в присутствии 0,5 М Na₂SO₄. Полученные данные могут быть применены для индивидуального и суммарного спектрофотометрического и цветометрического определения ряда фенолов.

Литература

1. Бриленок, Н.С. УФ-спектрометрическое определение суммы фенолов с применением диазотированной сульфаниловой кислоты / Н.С. Бриленок, М.В. Бахарева, В.И. Вершинин // Журнал аналитической химии. – 2018. – Т. 73. – № 6. – С. 446-454.
2. Цыгулева, Э. И. Спектрофотометрическое и цветометрическое определение фенола с 4-аминоантипирином / Э. И. Цыгулева, С. Ю. Доронин // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2021. – Т. 64. – № 8. – С. 35-41.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ SCREEN-PRINTED СЕНСОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦЕФУРОКСИМ АКСЕТИЛА В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТАХ

Чердакова Е.Н., Гаспарян М.Н., Кулапина Е.Г

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

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

E-mail: kulapinaeg@mail.ru

Цефуроксим и цефуроксим аксетил в настоящее время рассматривается как основной препарат для лечения любых внебольничных респираторных инфекций (наряду с амоксициллином), причем при внебольничной пневмонии и хроническом бронхите он является препаратом выбора. Кроме того, это единственный цефалоспориновый антибиотик, доступный как для перорального, так и для парентерального введения [1].

В настоящее время для определения цефалоспориновых антибиотиков применяют спектроскопические, электрохимические, люминисцентные, хроматографические методы, а также микробиологические и иммунологические методы [2].

Планарные screen-printed сенсоры являются наиболее перспективными. При использовании технологии трафаретной печати можно изготовить датчики, обладающие важными преимуществами, как простота изготовления, низкая стоимость, миниатюризация, применимость в режиме online. Технология трафаретной печати даёт возможность анализировать микрообъемы проб.

Целью настоящего исследования является оценка электрохимических свойств планарных сенсоров, чувствительных к цефуроксиму, а также определение основного вещества цефуроксим аксетила в препарате «Зиннат».

Углеродсодержащие чернила готовили, помещая в стеклянный бюкс 0,5 г (14 капель) пластификатора - дибугилфталата, 0,3125 г порошка углерода, 0,0208г электродноактивного вещества. Бюкс помещали на магнитную мешалку и при небольшом нагревании добавляли 2 мл растворителя (смесь ацетона и циклогексанона в соотношении 1:1) и постепенно 0,1667 г ПВХ. Смесь перемешивали до состояния полной гомогенизации. Оптимальное соотношение компонентов углеродсодержащих чернил: 30-32% порошка углерода, 16-18% ПВХ, 48-

50% пластификатора, 2-5% ЭАВ[3]. В качестве ЭАВ использовали соединения тетрадециламмония с комплексом серебро(I) - цефуроксим.

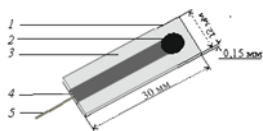


Рис. 1. Конструкция планарного сенсора: 1 – подложка на основе акрилового пластика; 2 - рабочая область; 3 - изоляционный слой; 4 - графитовые чернила; 5 - токоотвод.

Полученные таким образом углеродсодержащие чернила наносили кисточкой на подложку на основе акрилового пластика. Общая площадь чернил составила 1 см^2 ; рабочая площадь поверхности составила $0,04 \text{ см}^2$ (рис.1). Сенсоры перед началом работы кондиционировали в течение часа в 10^{-3} М растворе цефалоспоринового антибиотика.

Исследовали препараты цефуроксима различных производителей (Цефуроксим ОАО «Красфарма», г. Красноярск; Цефурус ОАО «Синтез», г. Курган; Цефурозин «Протекх Биосистемс», Индия).

В работе исследованы немодифицированные планарные сенсоры, в которых ЭАС вносились в углеродсодержащие чернила ($S_{\text{эас}}=2\%$);

На рис.2 в качестве примера представлены электродные функции планарных сенсоров в растворах цефуроксима (Производитель: Красфарма ОАО г. Красноярск):

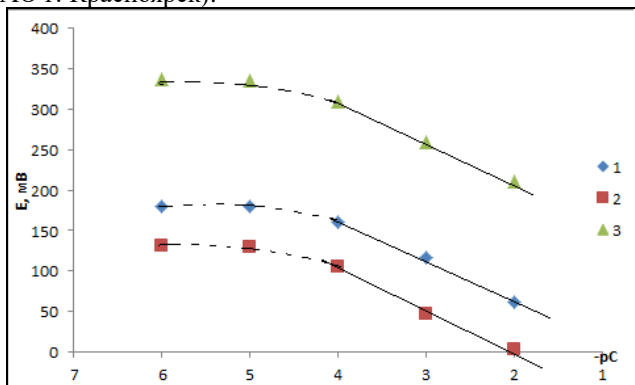


Рис. 2. Электродные функции планарных сенсоров в растворах цефуроксима: (1) электрод; (2) электрод; (3) электрод

Таблица 1. Электроаналитические характеристики сенсоров в водных растворах цефуроксима (n=3, p=0,95)

Антибиотик	$\alpha \pm \Delta\alpha$, мВ/рС	C M _{min.}	τ, с
Цефуроксим	51±2	7×10 ⁻⁵	17 - 21

Концентрацию цефуроксим ацетила в таблетках «Зиннат» определяли способом добавок, расчеты проводили по формуле:

$$Cx = \frac{Cs \times Va}{V0 + Va} \times \frac{1}{10^{\frac{\Delta E}{S}} - \left[\frac{V0}{V0 + Va} \right]}$$

C_s – концентрация стандартного раствора, V₀– объем анализируемого раствора, V_a–объем стандартного раствора, ΔE– разниця значений потенциалов до и после введения добавки, S–угловой коэффициент электродной функции.

Таблица 2 –Результаты определения цефуроксима ацетила в таблетках «Зиннат» методом добавок (n=3, p=0,95)

№	V, мл		C _{ст} , моль/л	Cx (расчет), моль/л	m, мг/10 мл	ω, %	ω _(сред) ±Δω, %
	Зиннат	Cefur					
1	10	0	0,01				71,3±4,9
2		5		0,00031	12,95	76,3	
3		10		0,00027	11,30	66,6	
4		15		0,00029	12,09	71,2	

Таким образом, проведена оценка электроаналитических свойств планарных сенсоров и показана возможность их применения для определения цефуроксима в препаратах различных производителей.

Планарные сенсоры на основе на основе соединения тетрадециламмония с комплексом серебро(I) – цефуроксим использованы для определения цефуроксим ацетила в таблетках и суспензии «Зиннат».

Литература

1. Яковлев В.П., Яковлев С.В. Рациональная антимикробная фармакотерапия. М.: Литтерра. 2007. 784 с.
2. Кулапина О. И., Кулапина Е. Г. Антибактериальная терапия. Современные методы определения антибиотиков в лекарственных и биологических средах. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2015. 91 с.
3. Кулапина Е.Г., Чанина В.В. Модифицированные потенциометрические сенсоры различных типов для определения цефтриаксона// 2020.Изв. Саратов. ун-та Нов.сер. Сер. Химия. Биология. Экология. Т 20. вып. 3. С. 259-267.

ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФЕРУЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Якупова Э.Н., Зиятдинова Г.К.

Химический институт им. А.М. Бутлерова,
Казанский федеральный университет
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18
E-mail: elviraekupova96@mail.ru

Разработка и изготовление новых модифицированных электродов с высокими аналитическими и эксплуатационными характеристиками – одно из устойчивых направлений современного электроанализа. Такой подход позволяет расширить круг исследуемых образцов и аналитов, открывая новые возможности вольтамперометрии. Формирование полимерных пленок путем электрополимеризации подходящих мономеров является одним из способов модификации поверхности электродов. Среди широкого круга веществ, способных к полимеризации, фенольные представляют теоретический и практический интерес, в частности фенольные антиоксиданты.

Поскольку последние как правило формируют непроводящие покрытия, то их электроосаждение проводят на поверхность электродов, модифицированных проводящими материалами, такими как наночастицы металлов или углеродные наноматериалы. Такой подход обеспечивает достаточную проводимость и увеличение площади электродной поверхности за счет наноматериала [1-3].

Рассмотрена электрополимеризация феруловой кислоты на поверхности стеклоуглеродного электрода, модифицированного многостенными углеродными нанотрубками, в потенциодинамических условиях. Показано, что рН фонового электролита оказывает влияние на электрохимическое окисление феруловой кислоты и процесс электрополимеризации. Так, в кислой среде на циклических вольтамперограммах регистрируется обратимая пара пиков, токи которых увеличиваются с ростом числа циклов сканирования потенциала. Такое поведение характерно для формирования проводящего полимера и связано с участием сопряженной двойной связи в структуре феруловой кислоты. Полученное покрытие обладает собственной электрохимической активностью, что подтверждается присутствием на вольтамперограммах квазиобратимой пары пиков, соответствующих редокс реакции окисленных/восстановленных форм хиноидных фрагментов в структуре

полимера и обуславливает возможность получения электрокаталитического эффекта поли(феруловой кислоты) как модификатора электродной поверхности. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными для гидроксикоричных кислот [4-6].

Электрополимеризация феруловой кислоты в нейтральной и щелочной средах протекает по другому механизму. На циклических вольтамперограммах регистрируется необратимый пик окисления, потенциал которого смещается с область меньших значений с ростом pH, что подтверждает участие протонов в электроокислении. На последующих циклах сканирования потенциала наблюдается уменьшение токов окисления вплоть до полного исчезновения пика окисления. Такое поведение свидетельствует о формировании непроводящего покрытия и характерно для природных фенольных антиоксидантов [1-3, 7].

Свойства полимерного покрытия зависят от условий его получения. Кроме того, имеет значение природа аналита, для определения которого создается электрод. Поэтому проведен поиск рабочих условий получения покрытия поли(феруловой кислоты). В качестве контролируемого параметра рассмотрены токи окисления гесперидина – природного фенольного антиоксиданта, основными источниками которого являются апельсин, танжело и лайм [8].

Варьирование условий электрополимеризации (фонового электролита, концентрации мономера, числа циклов сканирования потенциала, параметров электролиза) показало, что наилучший отклик гесперидина регистрируется на электроде с поли(феруловой кислотой), полученной из 25 мкМ раствора мономера пятнадцатикратным циклированием потенциала от -0.2 до 1.0 В со скоростью 100 мВ/с на фоне 0.1 М NaOH.

Литература

1. Ziyatdinova G., Yakupova E., Guss E., Budnikov H. // J. Electrochem. Soc. 2020. V. 167. № 10. Article ID 107502. 10 p.
2. Зиядинова Г.К., Гусс Е.В., Якупова Э.Н., Будников Г.К. // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2019. Т. 161. кн. 1. С. 5-19.
3. Ziyatdinova G., Kozlova E., Budnikov H. // J. Electroanal. Chem. 2018. V. 821. P. 73-81.
4. da Silva L.V., Lopes C.B., da Silva W.C., de Paiva Y.G., dos Santos Silva F.A., Lima P.R., Kubota L.T., Goulart M.O.F. // Microchem. J. 2017. V. 133. P. 460-467.
5. Sundaram S., Kadir M.R.A. // Electrochim. Acta. 2017. V. 224. P. 475-486.
6. Lee P.T., Ward K.R., Tschulik K., Chapman G., Compton R.G. // Electroanalysis. 2014. V. 26. № 2. P. 366-373.
7. Ziyatdinova G., Kozlova E., Budnikov H. // Electrochim. Acta. 2018. V. 270. P. 369-377.
8. Zou Z., Xi W., Hu Y., Nie C., Zhou Z. // Food Chem. 2016. V. 196. P. 885-896.

**Секция
ФИЗИКОХИМИЯ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

СИНТЕТИЧЕСКИЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ КАК АЛЬТЕРНАТИВА ПЛАСТИЧЕСКИМ ПОЛИМЕРАМ

Арсланова Р.Б.¹, Капизова А.М.² Арсланова А.С.³, Наркизова Н.К.³

¹ ФГБОУ ВО Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова
117997, г. Москва, Стремянный пер., 36

E-mail: rushana_arslanova@mail.ru

² ГАОУ АО ВО Астраханский государственный архитектурно-
строительный университет

г. Астрахань, ул. Татищева, д.18

E-mail: farhat.2013@list.ru

³ МБОУ «Гимназия 4»

г. Астрахань, ул. Богдана Хмельницкого, 16,

E-mail: albina_2010@bk.ru, naiv28@mail.ru

На сегодняшний день проблема утилизации синтетических полимеров обсуждается в масштабе глобальных угроз. Производство пластических полимеров заметно увеличивается за последние десятилетия и в настоящее время составляет около 350 миллионов тонн в год [1].

Преимущества этого материала являются – долговечность и дешевизна. Они делают пластические полимеры незаменимым в повседневной жизни людей во всём мире. Несмотря на преимущества синтетических полимеров, они обладают существенным недостатком, а именно неспособностью к биоразложению. Появляется все больше фактов того, что текущее использование и отсутствие должной утилизации отходов синтетических полимеров приводит к значительному загрязнению наземных и водных экосистем.

Если раньше идея создания синтетических полимеров заключалась в создании прочного материала, обладающего высокой устойчивостью к воздействию факторов окружающей среды, то сегодня актуальной задачей стала разработка и промышленное освоение широкой гаммы биоразлагаемых полимеров, разлагающихся под действием факторов окружающей среды на компоненты, безвредные для живой и неживой природы: углекислый газ, биомассу и др. [2].

Снизить остроту этой проблемы может переход к его аналогам – материалам из биоразлагаемых полимеров, которые способны разлагаться в природных условиях.

Способность полимеров разлагаться и усваиваться микроорганизмами зависит от ряда их структурных характеристик. Наиболее важными являются химическая природа полимера, молекулярная масса, разветвленность макроцепи (наличие и природа боковых групп), надмолекулярная структура. Важным фактором, который определяет стойкость полимера к биоразложению, является величина его молекул. В то время как мономеры или олигомеры могут быть поражены микроорганизмами и служат для них источником углерода, полимеры с большой молекулярной массой являются стойкими к действию микроорганизмов [3].

Существует множество альтернатив пластическим полимерам, обладающих способностью к биоразложению. Анализ литературных источников позволяет выделить два основных направления развития в области синтеза и освоения биоразлагаемых пластмасс: синтетических биоразлагаемых полимеров и композиционных биоразлагаемых материалов.

В данной работе мы отдали предпочтение хитин-глюкановому комплексу, который в свою очередь состоит из полисахарида хитина. Он обладает рядом свойств, таких как: низкая плотность, слоистая структура, способность к пленкообразованию и склонность к избирательному взаимодействию с микроорганизмами [4].

Хитин – природное соединение из группы азотсодержащих полисахаридов, представляет собой жесткий полупрозрачный материал. Химическое название: поли-N-ацетил-D-глюкозо-2-амин, полимер из остатков N-ацетилглюкозамина, связанных между собой β -(1,4)-гликозидными связями [5].

На рисунке 1 представлена структурная формула хитина.

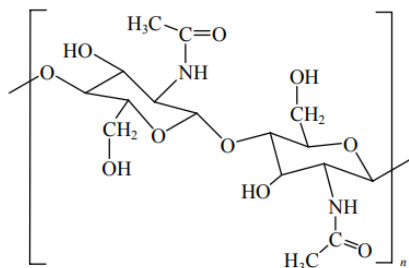


Рис. 1. Структурная формула хитина.

Хитин это структурный полисахарид, который встречается в природе в виде упорядоченных кристаллических микрофибрилл, образующих структурные компоненты в экзоскелете членистоногих или в клеточных стенках грибов и дрожжей

Полисахарид хитин и его производные, в частности хитин-глюкановый комплекс, способны снизить аккумуляцию вредных веществ, благодаря своим уникальным свойствам: биосовместимости, биодegradируемости и нетоксичности.

Грибной хитин выгодно отличается от своего аналога, получаемого из ракообразных:

- не содержит сильных аллергенов (протеин тропомиозин);
- не зависит от сезонных и погодных колебаний и загрязнения водоемов;
- не требуют солнечного света, наращивается в любом месте и в любое время;
- высокая скорость роста (2-3 недели);
- требует минимальных площадей, так как может выращиваться в вертикальных аппаратах;
- удобство контроля за условиями роста и возможность управления качеством.

В свою очередь, основным простейшим производным хитина, является хитозан. Хитозан – аминополисахарид 2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкан. При дезацетилировании хитина образуется хитозан [6].

Наличие таких удивительных свойств хитина и его производных, как: биосовместимость, биодegradация (полное разложение под действием естественных микроорганизмов), физиологическая активность при отсутствии токсичности, способность избирательно связывать тяжелые металлы и органические соединения, способность образовывать пленки позволило использовать их для извлечения нуклидов из сточных вод ядерных реакторов и других жидкостей, загрязненных продуктами ядерного деления. Даже в условиях радиоактивного облучения, приводящего к разрушению многих биополимеров, хитозан сохраняет свою структуру и абсорбционные свойства [7]. Хитозан способен очищать сточные воды от различных анионов.

В настоящее время во многих странах мира, в том числе и в России, уже долгое время проводятся фундаментальные исследования свойств и применения хитина и его производных.

Необходимо осваивать отечественную сырьевую базу – различные виды грибов, которых на территории РФ огромное количество.

Неприхотливость грибов и быстрое размножение позволяет широко использовать их в различных целях, в том числе, в перспективе, в качестве источника хитина, хитозана и хитин-глюканового комплекса, возможных заменителей синтетических полимеров.

Литература

1. Иванова О. А., Реховская Е. О. Утилизация и переработка пластиковых отходов // Молодой ученый. 2015. №. 21. С.54-56.
2. Головенко А. П. Пластик и его влияние на нашу жизнь // Современные научные исследования и разработки. 2018. Т. 2. №. 11. С.181-182.
3. Борисов Е. В центре внимания—биоразлагаемые полимеры // The Chemical Journal. 2005. №. 5. С. 68.
4. Вильданов Ф. Ш. и др. Биоразлагаемые полимеры современное состояние и перспективы использования // Башкирский химический журнал. 2012. Т.19. №.1.
5. Гришин А. А., Зорина Н. В., Луцкий В. И. Хитин и хитозан: химия, биологическая активность, применение //Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2014. №.1 (6).
6. Никитенко П., Хрустицкая Л. Хитозан-полимер будущего // Наука и инновации. 2013. Т.9. №.127.
7. Технология биоразлагаемых полимерных материалов : учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 04 «Технология пластических масс» / Э. Т. Крутько, Н. Р. Прокопчук, А. И. Глоба. Минск : БГТУ, 2014. 105 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ϵ - КАПРОЛАКТАМА И РАЗНООКИСЛЕННЫХ ОТХОДОВ ОКСИ- ПАН НА ЕГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Волкова Е.С., Борисова Н.В., Моругова О.А., Устинова Т.П.

Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.

410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д.77

E-mail: zheska.vorozheykina@mail.ru

Из литературных данных известно, что при полимеризации ϵ -капролактама в присутствии ортофосфорной кислоты амидная связь лактамного цикла ослабевает под воздействием этого катализатора и образуются высокорекреакционноспособные соединения, которые инициируют последующий рост цепи, обеспечивая получение высокомолекулярного полиамида-6 (ПА-6). В связи с этим, в работе композиционный материал на основе ϵ -капролактама и образующихся в производстве углеродных волокон разноокисленных отходов термостабилизированного полиакрилонитрильного волокна (окси-ПАН) синтезирован методом катионной полимеризации и проведена оценка его технологических свойств (таблица 1).

Таблица 1

Технологические свойства полимеризационно наполненного ПА-6 на основе отходов производства окси-ПАН

Содержание волокнистого наполнителя	Молекулярная масса	Константа Хаггинса	Содержание НМС, %	Температура плавления, °С
-	5040	0,34	2,4	217-220
1% отходовокси-ПАН	4640 / 4990*	0,36	5,2	225-230
10% отходовокси-ПАН	4150 / 4536*	0,39	7,5	230-235
20% отходовокси-ПАН	3100 / 4032*	0,63	8,6	234-235
30% отходовокси-ПАН	Образцы обладают рыхлой структурой со свободными участками волокон			

* Расчётные значения молекулярной массы наполненного ПА-6.

Данные таблицы 1 свидетельствуют о нецелесообразности введения 30 и 20% исследуемого волокнистого наполнителя при синтезе ПА-6, т. к. в последнем случае значительно снижается молекулярная масса и увеличивается константа Хаггинса, характеризующая макромолекулярную разветвлённость получаемого полимера. В то же время композиты, содержащие 1 и 10 % отходов окси-ПАН, отличаются большей

молекулярной массой и более низким значением константы Хаггинса, близким к значению этого показателя для ненаполненного ПА-6, что свидетельствует о формировании в присутствии такого количества волокнистого наполнителя близкой к линейной структуре макромолекулы.

Снижение молекулярной массы наполненного ПА-6, очевидно, связано не только с уменьшением содержания полимера в ПКМ, но и с возможным ингибирующим действием выделяющихся в условиях синтеза полиамида продуктов дополнительного окисления разноокисленных волокнистых отходов окси-ПАН, что подтверждает разница между экспериментальными и расчётными значениями молекулярных масс наполненного полиамида 6 и увеличение содержания НМС при повышении степени наполнения композитов.

При этом проявляется влияние термостойчивого волокнистого наполнителя на свойства наполненного полимера, для которого, несмотря на снижение молекулярной массы синтезируемого ПКМ, характерно повышение температурного интервала плавления. Следует отметить также, что при введении 1 и 10 % разноокисленных отходов окси-ПАН формируется достаточно монолитный композиционный материал (рисунок 1, б, в), в то время как образец с 20 %-ным наполнением (г) содержит участки с волокнистыми включениями. Таким образом, для дальнейших исследований рекомендован ПА-6, содержащий 1 и 10 % отходов окси-ПАН.

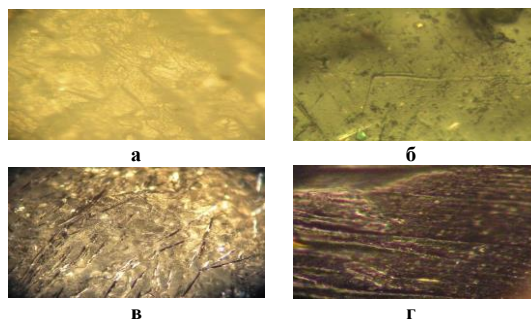


Рис.1. Микроструктура исследуемых образцов ПА-6:
а - ненаполненный; б - с 1 % отходов окси - ПАН; в - с 10 % отходов окси-ПАН;
г - с 20 % отходов окси-ПАН.

Выбор температуры полимеризации наполненного полиамида 6 (таблица 2) обусловлен тем, что она должна быть выше температуры его

плавления (210 - 220°C) и ниже температуры деструкции (290 - 300°C) на 20-30°C.

Таблица 2

Влияние температуры и продолжительности синтеза полиамида 6 на содержание НМС в полимере

Содержание отходов окси-ПАН, %	Продолжительность синтеза, ч								
	3			4			5		
	Температура синтеза, °С								
	230	240	250	230	240	250	230	240	250
Содержание НМС, %									
-	2,5	2,4	2,6	2,5	2,5	2,4	2,4	2,4	2,6
1	2,9	3,0	3,2	3,3	3,3	3,5	3,5	3,6	3,6
10	5,2	6,5	7,2	6,0	6,8	7,8	6,7	7,8	8,5

В связи с этим синтез композита в лабораторных условиях проводили при температурах 230 - 250°C. Продолжительность процесса катионной полимеризации составляет 10-14 ч., однако известно, что при использовании в качестве катализатора фосфорной кислоты, которая при температурах 220 - 260°C переходит по реакции $2 \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ из ортофосфорной в пиррофосфорную с образованием воды, способствующей значительному увеличению скорости полимеризации капролактама, продолжительность процесса может быть сокращена. В связи с этим, синтез наполненного полиамида 6 проводили в течении 3-5 часов. Результаты таблицы 2 показывают, что содержание НМС в композитах, содержащих 1% разноокисленных отходов окси-ПАН, практически не зависит от параметров синтеза и близко к их содержанию в ненаполненном полиамиде 6. Для синтезированных образцов, содержащих 10% отходов окси-ПАН, характерно их увеличение в 2-3 раз, что в технологии требует удаления избытка. Из данных таблицы 2 следует, что синтез наполненного ПА-6 целесообразно проводить при продолжительности 3-4 часа, что приведет к снижению энергетических затрат на производстве. В связи с этим, на данном этапе исследований рекомендовано проведение синтеза ПА-6, содержащего 1 и 10 % отходов окси-ПАН, при температурах 230-250°C в течении 3 – 4 часов.

Таким образом, в работе обоснован выбор состава, наполненного разноокисленными отходами окси-ПАН полиамида 6. Показана необходимость выбора оптимальных значений параметров синтеза с учётом комплексной оценки физико-механических свойств композиционного материала.

Проведенные исследования выполнены при поддержке Федерального государственного бюджетного учреждения «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» в рамках договора (соглашения) № 16338ГУ/2021.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГИДРОХЛОРИДА ХИТОЗАНА

Евдокимова А.А., Гегель Н.О.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: ne2612@yandex.ru

Природный полисахарид – хитозан зарекомендовал себя в качестве перспективного полимера для получения материалов фармацевтического, медицинского и пищевого назначения [1]. Поскольку температура его плавления превышает температуру термического разложения, практически все материалы на его основе получают из растворов. Знание реологических параметров формовочных растворов имеет большое значение при прогнозировании условий получения материалов и оценки их конечных свойств [2]. Кроме того, изучение реологических свойств позволяет получить важную информацию о структуре полимеров.

Цель работы – получение реограмм вязкости водных растворов гидрохлорида хитозана и определение энергии активации вязкого течения.

Для исследования выбран промышленный образец гидрохлорида хитозана (ХТЗ·НСl) с молекулярной массой 70 кДа, степенью деацетилирования 80 мольн.% (ЗАО «Биопрогресс», РФ). Водные растворы ХТЗ·НСl концентрации $C_{\text{ХТЗ·НСl}} = 1-7$ мас.% готовили растворением навески порошка полимера при комнатной температуре.

Кривые течения ($\lg \eta = f(\lg t)$) растворов снимали на ротационном вискозиметре Rheotest RN-4.1 (Германия) с рабочим узлом «цилиндр-цилиндр» (внутренний цилиндр H_1). Из полученных кривых $\lg \eta = f(\lg t)$ находили наибольшую ньютоновскую вязкость (η_{\max}) и строили зависимость $\eta_{\max} = f(C_{\text{ХТЗ·НСl}})$. Для определения энергии активации вязкого течения снимали температурные зависимости $\lg \eta = f(\lg t)$ в диапазоне 25-55°C. Кажущуюся энергию активации вязкого течения (E_a , кДж/моль) рассчитывали по уравнению Аррениуса-Френкеля-Эйринга:

$$\ln \eta = \ln A + \frac{E_a}{RT},$$

где: A – константа, R – универсальная газовая постоянная, T – температура (°К), $\ln \eta$ – наибольшее значение вязкости.

Как видно из рисунка 1 а кривые течения растворов с $C_{ХТЗ-НС1} = 1-5$ мас.% носят линейный характер, типичный для ньютоновских жидкостей. При этом с увеличением концентрации полимера в растворе вязкость возрастает. Для раствора с $C_{ХТЗ-НС1} = 6$ мас.% реализуется классическая для растворов полимеров реограмма вязкости с областями наибольшей ньютоновской и началом структурной вязкости. Для водного раствора с $C_{ХТЗ-НС1} = 7$ мас.% характер течения меняется и описывается уже реограммой вязкости структурированных композиций.

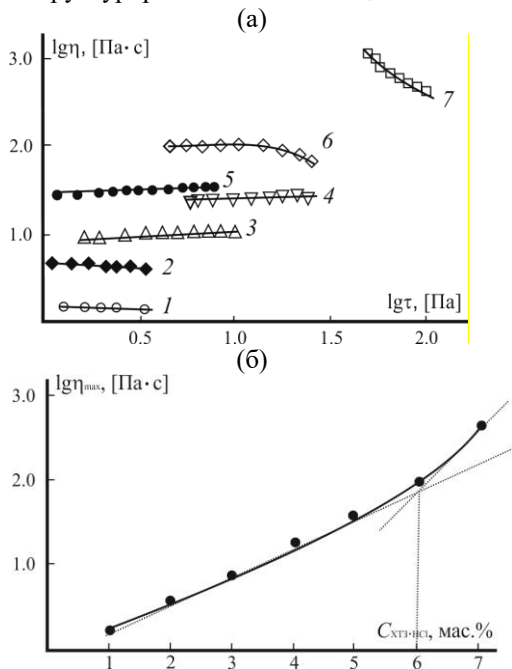


Рис. 1. Кривые течения (а) и концентрационная зависимость вязкости (б) водных растворов ХТЗ-НС1. Цифры у кривых соответствуют $C_{ХТЗ-НС1}$

По полученным данным была построена концентрационная зависимость максимальной вязкости растворов ХТЗ-НС1 (рис. 1 б).

Определённое из точки пересечения значение концентрации сетки зацепления (перекрывания полимерных клубков) оказалось равным 6 мас.%. Таким образом, начиная с $C_{ХТЗ-НС1} = 6$ мас.% начинается переход от умеренно концентрированной к структурированной полимерной системе.

На следующем этапе для расчета энергии активации вязкого течения были получены реограммы вязкости для растворов $C_{\text{ХТЗ-НСI}} = 5-7$ мас.% при 25-55°C. С увеличением температуры η снижается для всех исследуемых систем, при этом форма реологических кривых существенно не меняется. По полученным данным была построена температурная зависимость вязкости и рассчитана E_a (рис.3, таблица).

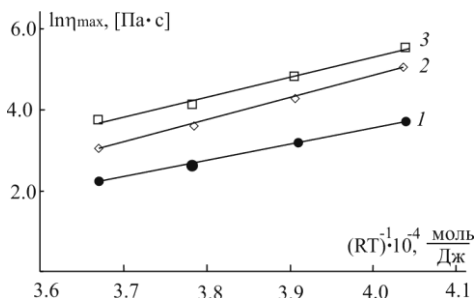


Рис. 3. Зависимость натурального логарифма максимальной вязкости от обратной температуры для растворов с $C_{\text{ХТЗ-НСI}} = 5(1), 6(2), 7$ мас.% (3).

Как видно из рис.3 зависимость $\ln \eta = f(RT)^{-1}$ носит типичный прямолинейный характер. Результаты расчёта энергии активации указаны в таблице.

Таблица

Энергия активации вязкого течения водных растворов ХТЗ·НСI

$C_{\text{ХТЗ-НСI}}, \text{мас.}\%$	$E_a, \text{кДж/моль}$
5	40.2
6	54.1
7	53.9

Полученные значения характерны для растворов полужесткоцепных полимеров, к которым относится хитозан. Как видно из таблицы при $C_{\text{ХТЗ-НСI}} = 6$ мас.% значение E_a резко возрастает. Таким образом, проведенные эксперименты реологических свойств показывают, что в водных растворах ХТЗ·НСI начиная с $C_{\text{ХТЗ-НСI}} = 6$ мас.% в системе реализуется процесс структурообразования, сопровождающийся конформационными перестройками макромолекул.

Литература

1. Bakshi P.S., Selvakumar D., Kadirvelu K., Kumar N.S. Chitosan as an environment friendly biomaterial—a review on recent modifications and applications // Int. J. Biol. Macromol. 2020. Vol.150. P. 1072-1083.
2. Гегель Н.О., Харламов В.Н., Шиповская А.Б. Реологические свойства смеси хитозана и Pluronic F-127 в процессе фазового перехода жидкость – гидрогель // Сб. тез. докл. XXX Симпозиума по реологии: Тверь. 2021. С.58-59.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ROCK-EVAL ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПРОЦЕССА КРЕКИНГА ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Жердецкий Н.А., Игнатенко А.О., Гвоздков С.Н., Гороховский А.В.

Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.

410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77

E-mail: zherdetskey@yandex.ru

К настоящему времени в мире было произведено порядка 9 млрд. тонн полимеров, из которых рециклингу и рекуперации подверглись только 9 и 12 мас.%, соответственно [1]. Применяемая практика сортировки мусора позволяет отделить полимеры и подвергнуть их рециклингу [2]. Но изделия, полученные в результате такой «переработки» имеют меньший запас прочности, чем первичные изделия, и, соответственно, они попадают в отходы ещё быстрее [3]. Наиболее рациональными являются термодеструктивные методы переработки пластиков, которые позволяют получать в качестве продуктов углеводородные дистилляты, аналогичные по составу лёгкой, малосернистой нефти. К таким методам относятся термический и термокаталитический крекинг.

В данной работе мы впервые применили пиролитический метод Rock-Eval для оценки термодеструкции образцов вторичных полимеров.

Материалы и методы

В качестве сырья использовался вторичный полипропилен.

Исследования выполнялись с использованием пиролитического метода Rock-Eval. Анализ проводился на приборе Rock-Eval 6 Turbo («Vinci Technologies», Франция).

Навески образцов массой 5 – 10 мг анализировались в режиме «Reservoir». Особенность данного режима заключается в предварительной изотермической выдержке образцов в течение 10 минут при 180 °С. В течение этого времени высвобождаются лёгкие углеводороды, которые током инертного газа подаются в пламенно-ионизационный детектор и таким образом формируется пик S1r (мг УВ/г). Стадия пиролиза протекает при дальнейшем нагреве от 180 до 650 °С в атмосфере инертного газа (N₂). Образующиеся в результате процесса пиролиза углеводороды обнаруживаются пламенно-ионизационным детектором, формируется двойной пик S2a (мг УВ/г) и S2b (мг УВ/г).

После стадии пиролиза образец автоматически переносится в печь окисления, где он нагревается с 400 до 850 °С на воздухе, что необходимо для дожига остаточного органического углерода в образце [4, 5].

Результаты и их обсуждение

Полученные в результате первой стадии пиролиза данные представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты первой стадии пиролиза полипропилена в атмосфере инертного газа

Проба	S1r	S2a	S2b	S3	S3CO	ТркS2b
Ед. изм.	мг УВ/ г			мг CO ₂ / г	мг CO / г	°С
ПП	4,48	10,78	957,20	3,41	24,12	484

Как видно из табл. 1 в образце вторичного полипропилена присутствуют лёгкие углеводороды в количестве 4,48 мг УВ/ г образца, которые выделялись на начальной стадии при изотермической выдержке при 180 °С в течение 10 минут (пик S1r). Лёгкие углеводороды представляют собой остаточное количество растворителя или мономера, димера, тримера.

Пики S2a и S2b целесообразно рассматривать вместе, как единый пик S2, т.к. в исследуемом образце все углеводороды могут быть получены исключительно термической деструкцией макромолекул. Таким образом, в результате термодеструкции полипропилена выделялись углеводороды с выходом 987,98 мг УВ/ г.

Также в ходе термического крекинга образца вторичного полимера фиксировалось выделение диоксида и монооксида углерода в количествах 3,41 мг CO₂/ г и 24,12 мг CO / г соответственно (пики S3 и S3CO), что свидетельствует о незначительной окисленности образца.

Результаты, полученные в ходе второй стадии окислительного пиролиза, представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты стадии окислительного пиролиза полипропилена

Проба	ТОС	MINC	HI	OI
Ед. изм.	мас. %	мас. %	мг УВ/ г C _{орг}	мг CO ₂ / г C _{орг}
ПП	96,99	3,01	986,87	3,52

В результате дожига образцов в печи окисления установками Rock-Eval рассчитываются и фиксируются значения полного содержания минерального углерода (MINC) и полное содержание органического

углерода (ТОС). Исходя из значений результатов, представленных в табл. 2, можно отметить, что в результате термического крекинга вторичного полипропилена был получен органический углерод количестве 96,99 мас.% и крекинг-остаток в количестве 3,01 мас.%, что соотносится с исследованиями [6] (в наших исследованиях установка Rock-Eval воспринимает крекинг-остаток как минеральный углерод ввиду его высокой температуры деструкции).

Также для полученных продуктов деструкции в автоматическом режиме были рассчитаны водородный индекс, который составляет 986,87 мг УВ/ г $C_{орг}$ и кислородный индекс – 3,52 мг CO_2 / г $C_{орг}$. По значениям водородного индекса (HI) можно косвенно судить о насыщенности получаемых углеводородов, а по значениям кислородного индекса OI – о степени окисленности образца.

Заключение

Таким образом, пиролитический метод Rock-Eval является перспективным для быстрой и высокоинформативной оценки качественного состава продуктов деструкции полимерных материалов.

При оценке деструкции образцов полимеров модифицированных каталитическими системами, данный метод позволит фиксировать изменение температуры деструкции образцов, а также оценивать влияние катализаторов на процессы коксообразования.

Достоинством данного метода является его быстрота и применение в автоматическом режиме работы стандартного оборудования.

Литература

1. R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law, Production, use, and fate of all plastics ever made // *Sci. Adv.*- 2017/- V.3.- P. 31–6.
2. Докучаев Р.В., Жуков А.Д., Соловьева Е.В. Рециклинг полимеров: проблемы и решения // *Инновации в жизнь.*- 2017.- № 2 (21).- С. 236-243.
3. Ключникова Н.В., Пискарева А.О. Получение полимерного воска из отходов производств полиэтиленовых труб // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова.*- 2017.- № 11.- С. 106-109.
4. H. Sanei, L.D. Stasiuk, F. Goodarzi.// Petrological changes occurring in organic matter from Recent lacustrine sediments during thermal alteration by Rock-Eval pyrolysis // *Organic Geochemistry.*-2005.- V.36.- P. 1190–1203.
5. L. Ordoñez, H. Vogel, D. Sebag.// Empowering conventional Rock-Eval pyrolysis for organic matter characterization of the siderite-rich sediments of Lake Towuti (Indonesia) using End-Member Analysis // *Organic Geochemistry* 134 (2019) 32–44.
6. Жердецкий Н.А., Шляхтин Н.Ю., Ромаденкина С.Б. Влияние параметров процесса крекинга термопластичных полимеров на выход продуктов // *Бутлеровские сообщения.*- 2018.- Т.56.- №10.- С. 123 – 126.

ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ СИСТЕМЫ ГИДРОХЛОРИД ХИТОЗАНА+ГЛЮКОМАННАН+ТЕТРАГЛИЦЕРОЛАТ КРЕМНИЯ БЕЗ/С АМИНОКАПРОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Калиничева М.А., Шиповская А.Б.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: MKalinicheva25@mail.ru

Хитозан – полисахарид медицинского назначения, является биосовместимым, биodeградируемым, а также обладает регенерирующим действием и антибактериальной активностью. Данный полимер получают из крупнотоннажного, ежегодно возобновляемого природного сырья [1]. Введение предшественника неорганической фазы в водно-кислотный раствор хитозана способствует золь-гель синтезу неорганической сетки на матрице органического темплата. В таких условиях формируются органо-неорганические гидрогели с системой взаимопроникающих сеток [2]. Для улучшения свойств в хитозансодержащие гидрогели можно вводить аминокислоты, например – фармацевтическую аминокaproновую кислоту, используемую в медицине в качестве кровоостанавливающего средства [3].

Научный интерес вызывает также пищевой полисахарид глюкоманнан. Он обладает гидрофильностью, гелеобразующей способностью, высокими сорбционными свойствами, стабилен в широком диапазоне pH среды и биологически активен [4]. Введение глюкоманнана в систему с хитозаном может способствовать улучшению гелеобразования. В связи с этим актуальным является создание гидрогелей, состоящих из смеси хитозана и глюкоманнана.

В настоящей работе изучали гелеобразование смеси гидрохлорида хитозана, глюкоманнана и тетраглицеролаата кремния в водно-глицериновой среде без/с аминокaproновой кислотой.

Использовали хитозан (ХТЗ) в форме гидрохлорида со средневязкостной молекулярной массой 38кДа и степенью деацетилирования 70 мольн.% (ЗАО «Биопрогресс»), глюкоманнан (ГМ, ООО «Успех»), ε-аминокaproновую кислоту (АМК, ЗАО «Вектон»), тетраглицеролат кремния (Si(OGly)₄) в 3х-мольном избытке глицерина (УрО РАН ИОС им. И.Я. Постновского), дистиллированную воду, этиловый спирт, 0.05N NaOH.

Для получения исходного водного раствора ХТЗ с концентрацией $C_{\text{ХТЗ}} = 2.0$ мас.% навеску порошка полимера растворяли в воде при перемешивании магнитной мешалкой с последующим выдерживанием 1 сут при $22 \pm 2^\circ\text{C}$. В готовый водный раствор ХТЗ добавляли расчетное количество АмК в мольном соотношении компонентов ХТЗ : АмК = 1 : 1. Для приготовления исходного водного раствора ГМ с $C_{\text{ГМ}} = 0.5$ мас.% навеску порошка полимера смачивали 5 каплями этилового спирта, добавляли рассчитанное количество воды и перемешивали на магнитной мешалке ~ 2 ч при 90°C .

Для приготовления гидрогелей раствор ХТЗ без/с АмК смешивали с раствором ГМ в массовом соотношении 1 : 0.5 и 1 : 1, а затем с глицериновым раствором $\text{Si}(\text{OGly})_4$ в массовом соотношении от 0.25 : 1 до 6 : 1. Смесевую композицию тщательно гомогенизировали в течение 1-2 мин стеклянной палочкой и оставляли при температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$ для протекания золь-гель реакции. Гелеобразование фиксировали по полной потере текучести системы методом «переворачивания колбы» (рис. 1). Гравиметрические измерения проводили на аналитических весах Ohaus Adventurer AR 1530, точность взвешивания ± 0.002 г. Концентрацию полимеров в смеси ($C_p = C_{\text{ГМ}} + C_{\text{ХТЗ}}$, мас.%) выражали с учетом концентрации кремния в системе C_p/C_{Si} .

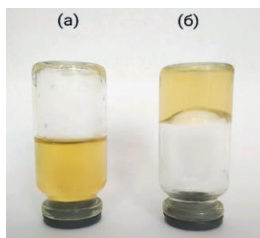


Рис. 1. Определение золь-гель перехода при формировании кремнийхитозансодержащих гидрогелей: система до (а) и после гелеобразования (б).

Для исключения возможности химического взаимодействия гидрохлорида хитозана с аминокaproновой кислотой выполнили потенциометрическое титрование ХТЗ, АмК и их смеси с использованием 0.05 Н NaOH. Опыты подтвердили наше предположение, что взаимодействие между гидрохлоридом ХТЗ и слабой органической аминокислотой отсутствует. Титрование проводили на автоматическом титраторе Mettler Toledo G-20 при $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Индикаторный электрод – стеклянный DGill5SC, встроенный электрод сравнения – хлорсеребряный.

Зависимость времени гелеобразования изученной системы от концентрации полимеров представлена на рис. 2. Видно, что гелеобразование смеси ХТЗ + ГМ с добавкой $\text{Si}(\text{OGly})_4$ без АмК при разном соотношении полимерных компонентов идентично – зависимость носит нелинейный характер с точкой минимума при $C_p/C_{\text{Si}} \sim 0.1$ для смеси 0.67% ХТЗ + 0.16% ГМ и $\sim 0.6 - 1.00\%$ ХТЗ + 0.25% ГМ (кривые 1 и 2). Обращает внимание, что при низких концентрациях полимеров в смеси, $C_p/C_{\text{Si}} < 0.6$, время гелеобразования в менее концентрированной по полимеру системе меньше, при $C_p/C_{\text{Si}} > 0.6$ – наоборот. Добавка в смесевую композицию АмК несколько меняет концентрационную зависимость времени гелеобразования: в диапазоне малых C_p/C_{Si} гелирование практически не зависит от содержания полимеров, больших – отмечается незначительное влияние C_p/C_{Si} (кривые 3 и 4). Кроме того, в присутствии АмК время гелеобразования системы уменьшилось в $\sim 7-10$ раз, что дает преимущество в возможном практическом применении.

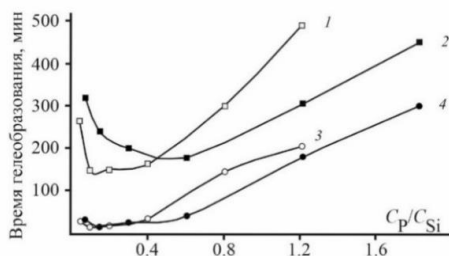


Рис. 2. Зависимость времени гелеобразования систем на основе 0.67% ХТЗ + 0.16% ГМ (1, 3) и 1.00% ХТЗ + 0.25% ГМ (2, 4) без (1 и 2) и с добавкой АмК (3 и 4) от массового соотношения C_p/C_{Si} при $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

Синтезированные гидрогели на основе гидрохлорида хитозана и глюкоманнана без/с добавлением аминокaproновой кислоты являются перспективными для применения в медицине и косметологии.

Литература

1. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение // Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М.: Наук. 2002 368 с.
2. Shchipunov Y.A., Karpenko T.Y.Y., Krekoten A.V. Hybrid organic-inorganic nanocomposites fabricated with a novel biocompatible precursor using sol-gel processing // Comp. Interfaces. 2005. Vol. 11. No. 8-9. P. 587-607.
3. ФС 42-2720-96. Фармакопейная статья «Аминокaproновая кислота» // Государственный стандарт качества лекарственного средства.
4. Alonso-Sande M. et al. Glucomannan, a promising polysaccharide for biopharmaceutical purposes // Eur. J. Pharm. Biopharm. 2009. Vol. 72. No. 2. P. 453-462.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРА ХИТОЗАНА В МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЕ

Курочкина В.А., Хакимова А.А., Шмаков С.Л.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: kurockinavalentina609@gmail.com

Хитозан – аминополисахарид линейного строения с широкой областью практического применения в разных областях благодаря биосовместимости с тканями, малой токсичности, антибактериальности и др. [1]. Одной из стадий его переработки является растворение в водно-кислых средах, причём для получения материалов медико-биологического назначения применяют фармакопейные кислоты. Так, в работе [2] исследовали реологические свойства растворов хитозана в гликолевой кислоте. Однако вязкостные свойства растворов хитозана в молочной кислоте (ОФС.1.3.0001.15 [50-21-5]), которая имеет схожую структуру, не изучались.

Целью настоящей работы является исследование реологических свойств растворов хитозана в молочной кислоте.

В работе использовали образцы хитозана (ХТЗ-700) со средневязкостной молекулярной массой 700 кДа, степенью деацетилирования 80 мольн.% производства ЗАО «Биопрогресс» (РФ). Для растворения применяли 1,5% водный раствор молочной кислоты (МК) производства ХРС ХимРеактивСИАБ (Китай). Растворы полимера в диапазоне концентраций $C_{ХТЗ} = 0.25-3$ мас.%. готовили выдерживанием воздушно-сухой навески порошка полимера в водно-кислой среде в течение 3 суток без перемешивания при 25°C. Реограммы вязкости растворов снимали на ротационном вискозиметре Rheotest RN-4.1 (Германия) с рабочим узлом «цилиндр-цилиндр» (внутренний цилиндр Н1) в области напряжений сдвига $\lg \tau = 0.1-3.0$ [Па] при 25°C. Термостатирование проводили в течение 30 мин.

Максимально достижимая концентрация растворов хитозана в МК составила 3 мас.%, дальнейшее её повышение приводило к появлению осадка. На рис. 1 представлены кривые течения исследуемых растворов. Для разбавленных растворов ($C_{ХТЗ} = 0.25-1$ мас.%) кривые течения (рис. 1, прямые 1-4) параллельны оси $\lg \tau$, и кривые течения описываются

прямолинейной зависимостью. Для умеренно-концентрированных растворов ($C_{ХТЗ} = 1.25$ и 1.5 мас.%) наблюдаются классические для растворов полимеров кривые течения с областями наибольшей ньютоновской и структурной вязкости (рис. 1, кривые 5–6). При концентрации растворов выше 2.0 мас.% появляется область структурной вязкости, вязкость резко уменьшается с повышением напряжения сдвига во всей области напряжений (рис. 1, кривые 7–9), что свойственно течению псевдопластических систем.

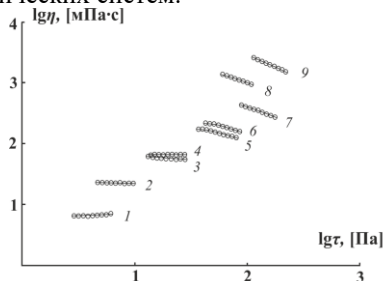


Рис. 1. Реограммы сдвиговой вязкости растворов хитозана в 1.5% МК с $C_{ХТЗ} = 0.25$ (1), 0.5 (2), 0.75 (3), 1 (4), 1.25 (5), 1.5 (6), 2.0 (7), 2.5 (8) и 3.0 мас.% (9).

Реограммы вязкости растворов хитозана в МК и гликолевой кислоте [2] схожи. Исследуемая система характеризуется относительно невысокими значениями вязкости, которые не превышают ~ 10 Па·с, что характерно для водно-кислых растворов хитозана [2, 3] (в случае, например, неионогенных полимеров вязкость может достигать значений $\sim 10^4$ Па·с [3]). Отметим, что при равных массовых концентрациях кислот-растворителей (1.5 мас.%) максимально достижимая концентрация ХТЗ-700 в молочной кислоте составила всего 3 мас.%, а в гликолевой – 4.5 мас.%.

Таким образом, исходя из вязкостных свойств получаемых растворов, молочная кислота может быть рекомендована в качестве фармакопейного растворителя для хитозана, в т.ч. высокомолекулярного.

Литература

1. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / под ред. К. Г. Скрыбина, Г. А. Вихоревой, В. П. Варламова // М.: Наука. – 2002. – 368 с.
2. Бабичева Т. С. Вязкостные свойства растворов хитозана в гликолевой кислоте / Т. С. Бабичева, А. Б. Шиповская // Изв. Саратовского университета. Нов.сер. Сер. Химия. Биология. Экология. – 2020. – Т. 20. – вып. 2. – С. 170-176.
3. Шиповская А. Б. Реологические свойства воднокислотных растворов хитозана: эксперимент и расчеты вискозиметрических функций на основе мезоскопической модели / А.Б. Шиповская, А.Ю. Абрамов, Г.В. Пышноград, А. Aziz // Инженерно-физический журнал. – 2016. – Т. 89. – № 3. – С. 632-642.

ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО КОМПЛЕКСА СУКЦИНИЛА ХИТОЗАНА И ПОЛИ-N,N-ДИАЛЛИЛ-N,N-ДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА

Мустакимов Р.А., Базунова М.В., Даянова Д.Р., Силантьева А.Ю.

Башкирский государственный университет
450076, г. Уфа, ул. З. Валиди, д. 32, корп. 5
E-mail: robmust@mail.ru

На сегодняшний день в качестве основы гелевых материалов биомедицинского назначения все чаще используют полиэлектролитные комплексы (ПЭК) природных полимеров [1-3]. Данный факт связан с рядом преимуществ таких гидрогелей: био- и гемосовместимость, высокая вязкость, способность к биодegradации и биоадгезии. Также преимуществом использования ПЭК заключается в возможности управления процессом создания гелевых материалов с заданным комплексом свойств за счет регулирования внешних условий их формирования и соотношения исходных компонентов. Регулирование условий получения позволяет влиять на структуру получаемого гелевого материала и увеличивает количество вариантов использования подобных систем в медицине. Для использования гелей в медицинских целях к ним предъявляются множество требований, особенно уделяется внимание структурно-механическим и вязкостным свойствам. Ввиду того, что эти свойства определяют терапевтический эффект и эксплуатационные характеристики гелевых материалов, необходимо понимать закономерности реологического поведения получаемых систем.

Целью данной работы явилось изучение закономерностей изменения реологических свойств геля на основе полиэлектролитного комплекса при варьировании соотношения исходных полиэлектролитов в системе и ионной силы раствора. В работе использовался ПЭК натриевой соли сукцинилата хитозана (СХТЗ) с поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлоридом (ПДАДМАХ). Выбор данных полиэлектролитов связан с их высокой перспективностью использования в материалах биомедицинского назначения, в том числе и гелях.

При создании полимерных комплексов в данной работе использовали СХТЗ с М.м. = 207 кДа (ТУ 9284-027-11734126-08) производства ЗАО

«Биопрогресс» (г. Щелково) и ПДАДМАХ торговой марки ВПК-402 (ТУ 2227-184-00203312-2012) с М.м.=47 кДа, АО БСК (г.Стерлитамак).

Реологические исследования растворов индивидуальных полимеров и ПЭК проводили на модульном динамическом реометре Haake Mars III (Thermo Fisher, Германия) при температуре 25 °С в режиме непрерывного сдвигового деформирования в диапазоне скоростей сдвига от 0,1 до 100 с⁻¹ в осцилляционном и сдвиговом режимах. Использовали систему плоскость-конус с диаметром 35 мм и углом при вершине конуса 2°. Испытания в осцилляционном режиме выполнялись в области линейной вязкоупругости в диапазоне амплитуд 0,1–10 Па и частот осцилляции 0,1–100 Гц.

Полимерные смеси готовили по следующей схеме. Высушенные и очищенные навески полимеров растворяли в дистиллированной воде и смешивали в различных соотношениях (z). Концентрации исходных полимерных растворов не превышали 1 г/дл. Растворы смесей выдерживали при температуре 25 °С на магнитной мешалке с интенсивностью перемешивания 500 об/мин в течение 1 минуты. Состав реакционной смеси выражали через мольное соотношение z:

$$z = \frac{[\text{ПДАДМАХ}]V_{\text{ПДАДМАХ}}}{[\text{СХТЗ}]V_{\text{СХТЗ}}},$$

где: [ПДАДМАХ], [СХТЗ] – молярные концентрации ионогенных звеньев полиэлектролитов, $V_{\text{ПДАДМАХ}}$, $V_{\text{СХТЗ}}$ – объемы растворов соответствующих компонентов. Для изменения ионной силы раствора навеску хлорида натрия заданного количества добавляли в раствор ПДАДМАХ. Используемые концентрации соли в системах: 0,1 и 0,15.

Формирование гелей проводили при избытке СХТЗ (лиофилизирующий полиэлектролит), так как при значениях $z < 0,8$ гидрофильных (непрореагировавших) карбоксильных фрагментов полимерной цепи СХТЗ оказывается достаточным для набухания осадка ПЭК и перехода его в состояние геля.

Одним из способов создания материалов медицинского назначения с регулируемыми сорбционными, физико-химическими и структурно-механическими (в том числе геле-, волокно- и плёнкообразующими) свойствами на основе водорастворимых полимеров, является регулирование процессов агрегации макромолекул в исходных растворах. В случае ПЭК управление процессами агрегации возможно не только за

счёт изменения концентрационного режима растворов, но и за счёт изменения соотношения компонентов комплекса, влияющего на конформационно-надмолекулярное состояние кооперативно-связанных макромолекул.

Представленные на рисунке 1 кривые вязкости в полулогарифмических координатах свидетельствуют об неньютоновское поведение при течении растворов ПЭК, характерное для псевдопластичных жидкостей. При этом, с повышением значения мольного соотношения z растет количество блокирующего полиэлектролита в системе (ПДАДМАХ), и, как следствие, образуется большее количество солевых связей со степенью превращения θ близкой к единице, что приводит к повышению вязкости.

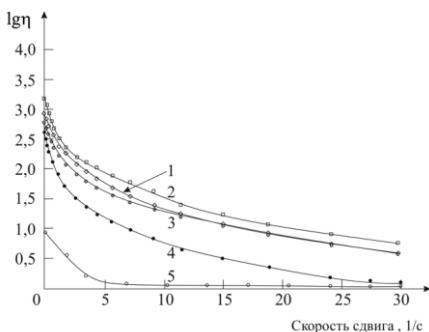


Рис.1. Зависимость логарифма динамической вязкости от скорости сдвига для систем: 1) ПЭК ($z=0,8$); 2) ПЭК ($z=0,6$); 3) ПЭК ($z=0,4$); 4) ПЭК ($z=0,2$); 5) СХТЗ (1 г/дл).

Известно, что уменьшение свободной энергии, которое соответствует равновесному сдвигу в реакции между полиионами в сторону образования комплекса, обеспечивается увеличением энтропии, вызванной выделением в реакционную среду низкомолекулярных противоионов, которые изначально находились вблизи макромолекул полиэлектролитов. Меняя активность низкомолекулярного продукта, можно смещать химическое равновесие данной реакции влево, то есть в сторону разрушения солевых связей комплекса.

Из полученных зависимостей на рисунке 2 видно, что с увеличением количества низкомолекулярного электролита вязкость системы снижается. Межфазные поверхности ПДАДМАХ и СХТЗ обладают разностью потенциалов, и при образовании солевых связей формируется двойной электрический слой. В случае водных растворов полиэлектролитов при введении хлорида натрия происходит увеличение концентрации катионов

натрия и хлорид-анионов и сжатие диффузной части ДЭС межфазной поверхности. В результате часть противоионов (Cl^-) переходит в плотный штерновский слой, т. е. происходит понижение эффективной степени диссоциации ионогенных групп и уменьшение электростатического отталкивания между макромолекулами. Как следствие, снижается агрегативная устойчивость частиц дисперсной фазы. Иными словами, присутствие электролита в дисперсионной среде способствует агрегации частиц и макромолекулы полиэлектролитов в водной среде приобретают более компактное конформационное состояние, в результате чего снижается значение динамической вязкости.

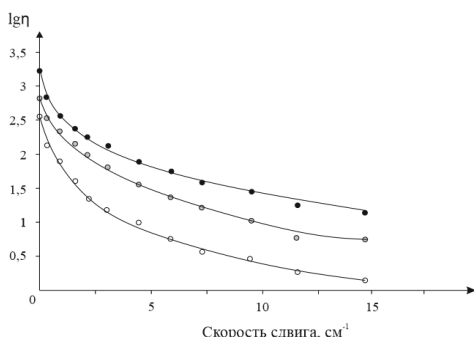


Рис. 2. Зависимость логарифма динамической вязкости от скорости сдвига для систем ПЭК ($z=0,6$). 1 - без добавления соли, 2 - 0,1 М хлорида натрия, 3 - 0,15 М хлорида натрия.

Таким образом, в ходе данной работы описаны закономерности изменения реологического поведения полимерной системы с изменением мольного соотношения и активности ионов низкомолекулярного электролита.

Работа подготовлена при поддержке гранта РФФИ, договор № 20-33-90069\20

Литература

1. Albuquerque, Priscilla B. S., Coelho, Luana C. V. B., Teixeira, J. A., Carneiro-da-Cunha, M. G., Approaches in biotechnological applications of natural polymers. AIMS Molecular Science, 3(3), 2016, 386-425.
2. Khalid Mahmood Zia, Shazia Tabasum, Muhammad Nasif, A review on synthesis, properties and applications of natural polymer-based carrageenan blends and composites, International Journal of Biological Macromolecules, V. 96, 2017, 282-301.
3. Emmanuel, B. D., Abu-Thabit, N. Y., & Ngwuluka, N. C. (2018). Responsive polyelectrolyte complexes based on natural polysaccharides for drug delivery applications. Stimuli Responsive Polymeric Nanocarriers for Drug Delivery Applications, Volume 1, 267–287.

ПРИВИТАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА И 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ НА ХИТОЗАН

Общицер А.С.^{1,2}, Байбурдов Т.А.^{1,2}

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

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

E-mail: artur.obschiczer@yandex.ru

²ООО «АКРИПОЛ»

410059, г. Саратов, пл. Советско-Чехословацкой дружбы

E-mail: bta@acrypol.ru

Водорастворимые полимеры акриламида и его ионогенные сополимеры применяются в качестве флокулянтов, загустителей и стабилизаторов. Актуальным направлением по получению материалов с ценными прикладными характеристиками и отвечающих современным экологическим требованиям, является создание «гибридных» сополимеров на основе полисахаридов растительного (крахмал, целлюлоза и др.) или животного (хитин, хитозан) происхождения, и мономеров акрилового ряда, методом привитой полимеризации виниловых мономеров на реакционноспособные группы полисахаридов [1].

В данной работе изучено получение привитых сополимеров хитозана (ХТЗ) с акриламидом (АА) и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия (АМПС-Na), с перспективой использования в качестве флокулянтов и реагентов в процессах добычи нефти в условиях солевой и термической агрессии, а также были изучены их молекулярные характеристики.

В работе был использован хитозан (ООО «АКРИПОЛ», Саратов) с молекулярной массой 286 кДа и степенью деацетилирования 86.1 моль.%. В качестве мономеров использовали акриламид (ООО «АКРИПОЛ») и 2-акриламидо-2-метилпропансульфо-кислоту («AlfaAesar», Китай), персульфат аммония (ПСА), метабисульфит натрия (МБ-Na) х.ч. и сульфат церия $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ТУ 6-09-1646-77).

Привитую радикальную сополимеризацию акриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия на хитозан проводили при различных концентрациях мономеров АА, АМПС-Na и ХТЗ-АМПС. Концентрацию хитозана варьировали в интервале 0.01- 1.00 (мас.%) в виде

ХТЗ·АМПС в реакционной массе. В качестве иницирующей системы использовали ПСА, МБ-На и $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Начальная температура полимеризации 25°C .

В экспериментах было установлено, что начальная скорость реакции (рис. 1а) и характеристическая вязкость полученных сополимеров увеличиваются (рис. 1б) с ростом суммарной концентрации мономеров в исследуемом диапазоне концентраций $\sum[M] = [\text{AA}] + [\text{АМПС-На}] = 2.0 - 3.5$ моль/л. Найденный порядок реакции по суммарной концентрации мономеров составил 1.49 (рис. 1а).

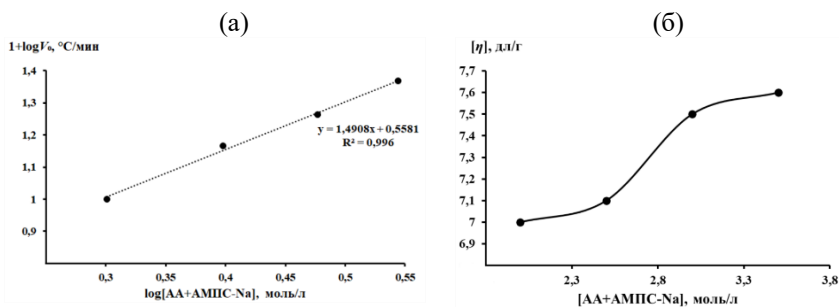


Рис. 1. Зависимости начальной скорости сополимеризации (а) и характеристической вязкости сополимеров (б) от суммарной концентрации мономеров $[\text{AA}] + [\text{АМПС-На}]$ при мольном соотношении мономеров $[\text{AA}] : [\text{АМПС-На}] = 90:10$; $[\text{ХТЗ}] = 0.6$ мас.%; $[\text{Ce}^{4+}] = 0.36 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $[\text{ПСА}] = 1.46 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{МБ-На}] = 1.58 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $T_0 = 25^\circ\text{C}$.

В ходе экспериментов также было выявлено, что начальная скорость сополимеризации и характеристическая вязкость сополимеров возрастают с увеличением мольной доли АА в реакционной массе.

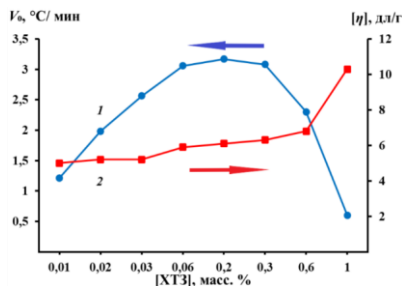


Рис. 2. Зависимости начальной скорости сополимеризации (1) и характеристической вязкости сополимеров от концентрации ХТЗ (2). $[\text{AA}] + [\text{АМПС-На}] = 3.5$ моль/л. Остальные условия полимеризации аналогичны указанным на рис. 1.

Влияние концентрации хитозана в реакционной массе на начальную скорость привитой полимеризации (кривая 1), и на характеристическую

вязкость (кривая 2) представлено на рис. 2. Зависимость начальной скорости сополимеризации в исследуемом диапазоне концентрации ХТЗ (0.01 – 1 мас.%) имеет вид кривой с максимумом при 0.2 мас.%, подобные результаты были получены при проведении привитой полимеризации АА на крахмал [2]. Характеристическая вязкость полученных сополимеров возрастает с увеличением концентрации хитозана в реакционной массе во всем исследуемом диапазоне концентраций хитозана.

Приведенные кривые на рис. 3 свидетельствуют о линейном характере зависимостей в исследуемом интервале концентраций компонентов иницирующей системы.

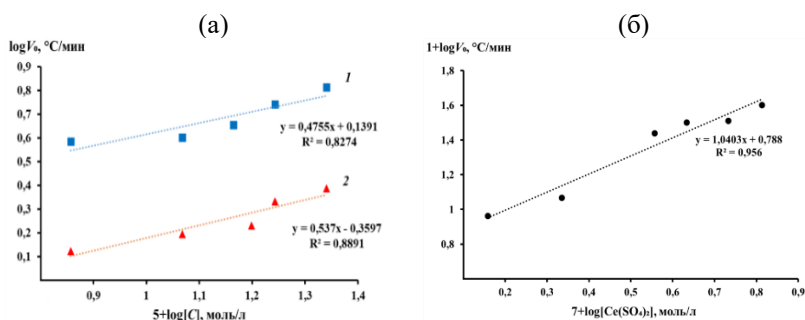


Рис. 3. Зависимости начальной скорости сополимеризации от концентраций ПСА (1), МБ-На (2) (а) и $Ce(SO_4)_2$ (б). 1- $[MB-Na] = 1.58 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[Ce(SO_4)_2] = 0.36 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 2- $[ПСА] = 1.46 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[Ce(SO_4)_2] = 0.36 \cdot 10^{-6}$ моль/л; (б)- $[ПСА] = 1.46 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[МБ-На] = 1.58 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Остальные условия полимеризации аналогичны указанным на рис. 1.

В работе изучены кинетические особенности привитой радикальной сополимеризации акриламида, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия и хитозана в концентрированных водных растворах. Описаны физико-химические свойства полученных сополимеров в зависимости от условий синтеза.

Литература

1. Обшицер А.С., Байбурдов Т.А., Ступенькова Л.Л. Синтез и свойства водорастворимых и водонабухающих (со)полимеров акриловой кислоты и хитозана // Сб. науч. тр. XIV Всерос. конф. мол. уч. «Совр. пробл. теор. и эксп. химии» Саратов. Изд-во Саратовский источник. 2020. С. 131 – 133.
2. El Sayed A. et al. Graft copolymerization of acrylamide onto corn starch using mhr's salt/hydrogen peroxide redox system in aqueous media under visible light // Int. J. Mod. Org. Chem. 2015. Vol. 4. P. 1–17.

КИНЕТИКА ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЦЕФАЗОЛИНА ИЗ ПЛЕНОК ХИТОЗАНА

Пелипенко Д.Ф., Руденко Д.А., Шиповская А.Б.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, Астраханская 83
E-mail: diana21062010@mail.ru

При капсулировании лекарственного вещества (ЛВ) в полимерную матрицу формируется фармацевтическая форма пролонгированного действия с адресной доставкой препарата в зону запланированной локализации. Перспективным веществом для получения такого рода полимерных матриц рассматривается хитозан (ХТЗ) поскольку обладает ценными свойствами биоразлагаемости, бактериостатичности и др. Пленки на основе ХТЗ маскируют вкус препаратов, снижают токсичность их действия. В связи с этим все большее внимание уделяется изучению систем ХТЗ-ЛВ [1, 2].

Цель работы – оценка кинетики высвобождения цефазолина из модифицированных пленок хитозана в модельные среды, имитирующие биологические жидкости живого организма.

Использовали образец ХТЗ со средневязкостной молекулярной массой 200 кДа, степенью деацетилирования 82 мольн.% (ЗАО «Биопрогресс», РФ), цефазолин (Борисовский завод медицинских препаратов, РФ), уксусную кислоту х.ч. (УК, ЗАО «База химреактивов», РФ), ацетат натрия (ЗАО «База химреактивов», РФ), NaOH фиксанал (ЗАО «База химреактивов», РФ), дистиллированную воду.

Пленки получали поливом 2% раствора комплекса хитозан–цефазолин с мольным соотношением компонентов 1:1 в 2% УК на поверхность стекла с последующим высушиванием на воздухе при комнатной температуре. Модификацию пленок проводили согласно работе [3]. Объектами исследования выбраны термообработанные плёнки ХТЗ в солевой (C^T) и основной (C^T-O) формах.

Диффузию лекарства из матрицы ХТЗ изучали в средах – эффекторах, имитирующих биологические жидкости: 0.4 М CH_3COOH (рН = 2.5, желудок), ацетатный буфер 0.2 М CH_3COOH + 0.2 М CH_3COONa (рН = 5.5, плазма крови), дистиллированная вода (рН = 7, кишечник). Измерения проводили при температуре 37°C в течение 22 сут. Ликвацию

препарата фиксировали на спектрофотометре UV-1800 (фирма «Schimadzu», Япония) при длине волны $\lambda = 270$ нм, соответствующей максимуму поглощения антибиотика в УФ-области спектра. Количество цефазолина (C_t), высвободившегося из образцов к моменту времени t , оценивали по калибровочной кривой.

Для изучения высвобождения ЛВ из полимерной матрицы было использовано полуэмпирическое уравнение Корсмейера-Пеппаса[4, 5]:

$$\frac{C_t}{C_\infty} = k \cdot t^n,$$

где C_∞ – исходное количество цефазолина в полимерном образце, k – константа скорости высвобождения, n – показатель диффузии. При $n \leq 0.5$ транспорт ЛВ осуществляется согласно закону Фика, при $0.5 < n < 1$ процесс высвобождения ЛВ не подчиняется этому закону. Коэффициент корреляции (R^2), который устанавливает экспоненциальную зависимость между временем и транспортом лекарства, рассчитывали по формуле:

$$R^2 = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2}}$$

где $\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$, $\bar{Y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i$ – среднее значение выборки. При $R^2 = 0$

корреляция отсутствует, при $R^2 = 1$ – представляет собой функциональное отношение.

Образцы пленок ХТЗ солевой и основной химических форм, подвергнутых термообработки, водонерастворимы. При погружении в исследуемые жидкие среды они набухают и через 20-22 сут пленки ХТЗ С^Т формы переходят в гелеобразное состояние, С^Т-О формы подвергаются механическому разрушению. Высвобождение цефазолина изучали по накоплению лекарственного препарата в среде эффлектора. На рисунке представлены кинетические кривые выхода антибиотика из модифицированных пленок ХТЗ в средах с разным значением рН. Установлено, что наибольший выход цефазолина характерен для образцов ХТЗ С^Т формы и составляет ~80-90%. Наиболее высокая диффузия ЛВ наблюдается в первые 7 сут, далее процент ликвации уменьшается и через определенный временной интервал устанавливается равновесная концентрация препарата в эффлекторе. Для пленок ХТЗ С^Т-О формы

высвобождение цефазолина происходит медленнее и выход ЛВ из полимерной матрицы составляет всего 20-30%. Показано также, что pH исследуемой среды слабо влияет на количественный показатель ликвации препарата из полимерной матрицы.

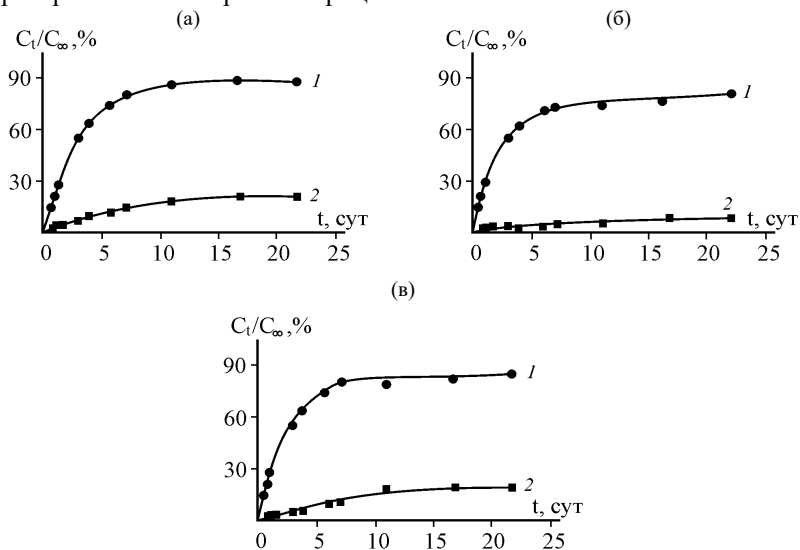


Рис. Кинетика высвобождения цефазолина из пленок хитозана C^T (1) и C^T-O формы (2) в модельных средах, имитирующих биологические жидкости с $pH = 7$ (а), 5.5 (б) и 2.5 (в).

Численные значения кинетических параметров высвобождения ЛВ из модифицированных пленок ХТЗ в средах с разным значением pH, рассчитанных по математической модели Корсмейера-Пеппаса, приведены в таблице.

Таблица

Кинетические параметры высвобождения цефазолина из модифицированных пленок ХТЗ

Параметры	Форма ХТЗ в пленке					
	C^T	C^T-O	C^T	C^T-O	C^T	C^T-O
	H_2O $pH = 7$		0.2M CH_3COOH + 0.2M CH_3COONa $pH = 5.5$		0.4M CH_3COOH $pH = 2.5$	
n	0.12	0.53	0.09	0.61	0.10	0.53
k	0.65	0.05	0.60	0.02	0.62	0.05
R^2	0.88	0.86	0.90	0.89	0.94	0.86

Из полученных кинетических данных установлено, что высвобождение цефазолина из пленок ХТЗ С^Т формы во всех исследуемых жидких средах подчиняется контролируемой диффузии Фика ($n \approx 0.1$). Можно предположить, что выделение лекарства осуществляется за счет набухания полимерной матрицы и релаксации макроцепей, приводящих к увеличению объема полимерного клубка. Рассчитанный показатель n для образцов полимера С^Т-О формы указывает на то, что диффузия препарата из пленок не подчиняется закону Фика, т.е. представляет собой аномальный транспорт ЛВ. Скорее всего, кинетика выхода антибиотика происходит преимущественно за счет механического разрушения пленки. Обработка рассчитанных данных кинетической модели для исследуемых систем показала высокое сходжение результатов ($R^2 \approx 0.9$), что подтверждает достоверность применения кинетического уравнения Корсмейера-Пеппаса.

Таким образом, при создании композиций с контролируемой диффузией лекарственного препарата основополагающими показателями являются свойства полимерной матрицы и механизм ликвации из нее ЛВ. Проведенное исследование показывает перспективность дальнейшего изучения и применения систем такого рода.

Литература

1. Кулиш Е.И., Шуршина А.С., Чернова В.В., Захаров В.П. О роли лекарственных веществ – низкомолекулярных электролитов – в модификации хитозановой матрицы // Высокомолекулярные соединения. Т.57. №3. Сер.Б. 2015. С.220–228.
2. Zarandona I., CongMinh N., Trung T.S., Caba K., Guerrero P. Evaluation of bioactive release kinetics from crosslinked chitosan films with Aloe vera // International Journal of Biological Macromolecules. Vol.182. 2021. P.1331–1338.
3. Пелипенко Д.Ф., Руденко Д.А., Шиповская А.Б. Изменение линейных размеров модифицированных пленок хитозана в средах различной кислотности // Сборник тезисов V Всероссийской молодежной конференции (заочной) «Достижения молодых учёных: химические науки». Уфа: РИЦБашГУ. 2020. С.338–340.
4. Peppas N.A. Analysis of Fickian and non-Fickian drug release from polymers // Pharmaceutica Acta Helveticae. 1985. Vol.60. №4. P.110–111.
5. Costa P., Sousa Lobo J.M. Modeling and comparison of dissolution profiles // European Journal of Pharmaceutical Sciences. Vol.13. 2001. P.123–133.

ПОЛУЧЕНИЕ МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОПРОБ ДЛЯ ИММУНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ КОНТАМИНАНТ С РЕГИСТРАЦИЕЙ СПЕКТРОВ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Серебренникова К.В., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.

Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр
"Фундаментальные основы биотехнологии" Российской академии наук
119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.33
E-mail: ksenijasereb@mail.ru

Развитие экспрессных методов определения токсичных соединений занимает одно из приоритетных мест в системе экологического мониторинга и контроля безопасности пищевых продуктов. Среди существующих подходов востребованы иммунохроматографические тест-системы, основанные на взаимодействиях антиген-антитело в потоке реагентов на мембранном носителе с образованием визуально детектируемых меченных наночастицами иммунных комплексов. Бесспорными достоинствами иммунохроматографического анализа (ИХА) являются низкая стоимость и простота проведения тестирования. Однако недостаточная чувствительность и качественные («да-нет») результаты снижают эффективность тест-систем для контроля токсичных соединений [1].

Повышение чувствительности и объективности ИХА может быть обеспечено с помощью инструментальной количественной регистрации результатов анализа [2,3]. Перспективны в этом отношении ИХА тест-системы с регистрацией спектров гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) для количественной оценки содержания аналита [4,5]. Наночастицы золота, традиционно используемые в качестве маркера в ИХА, в комплексе со специальными репортерными молекулами служат ГКР пробами, что позволяет объединять эти два аналитических метода. Важным этапом разработки ГКР-ИХА является получение ГКР нанопробы, обеспечивающей высокое соотношение сигнал/фон и эффективную адсорбцию антител на ее поверхности.

В рамках данной работы проведено получение и характеристика моно- и биметаллических наночастиц ядро – оболочка, модифицированных репортерной молекулой, в качестве ГКР нанопроб. Известно, что

металлическая оболочка на поверхности металлического ядра позволяет значительно усилить ГКР сигнал [4].

Синтезированы и спектрально охарактеризованы золотые наночастицы, модифицированные репортерной молекулой, меркаптобензойной кислотой (МБК), а также биметаллические наночастицы состава золотая оболочка – серебряное ядро (AuМБК@AgМБК) и серебряная оболочка – золотое ядро (AgМБК@AuМБК), между слоями которых включена МБК. На первом этапе синтеза были получены серебряные и золотые наночастицы диаметрами 50 нм и 30 нм с пиками поглощения 430 нм и 526 нм, соответственно. В результате формирования металлических оболочек пик плазмонного резонанса сдвигался в длинноволновую область –515 нм и 650 нм для наночастиц AgМБК@AuМБК и AuМБК@AgМБК, соответственно. Таким образом, спектральные данные подтверждают образование металлической оболочки вокруг ядра, о чем свидетельствует увеличение размера биметаллических ГКР нанопроб.

Для полученных препаратов, нанесенных на нитроцеллюлозную мембрану для ИХА, сопоставлены ГКР спектры. Показано, что для бинарных наночастиц серебряное ядро – золотая оболочка ГКР сигнал усиливается в 2 раза, а для наночастиц золотое ядро – серебряная оболочка – в 7 раз по сравнению с золотыми наночастицами без металлической оболочки. Полученные ГКР нанопробы формируют реагентную базу для разработки ИХА токсичных соединений (пестицидов, антибиотиков) с ГКР детекцией.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда
(грант 21-74-20155).

Литература

1. Bishop J.D., Hsieh H.V., Gasperino D.J., Weigl B.H. // Sensitivity enhancement in lateral flow assays: a systems perspective. *Lab Chip*. 2019. V. 19. N. 15. P. 2486-2499.
2. Mak W.C., Beni V., Turne A.P.F. // Lateral-flow technology: From visual to instrumental. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2016. V. 79. P. 297-305.
3. Urusov A.E., Zherdev A.V., Dzantiev B.B. // Towards Lateral Flow Quantitative Assays: Detection Approaches. *Biosensors (Basel)*. 2019. V. 9. N. 3. P. 89.
4. Khlebtsov B, Khlebtsov N. // Surface-enhanced Raman scattering-based lateral-flow immunoassay. *Nanomaterials*. 2020. V. 10. N. 11. P. 2228.
5. Kim K., Kashefi-Kheyraadi L., Joung Y., Kim K., Dang H., Chavan S.G., Lee M.-H., Choo J. // Recent advances in sensitive surface-enhanced Raman scattering-based lateral flow assay platforms for point-of-care diagnostics of infectious diseases. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2021. V. 329. Article129214.

АДГЕЗИВНЫЙ БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ И ПОЛИОЛАТА КРЕМНИЯ

Ушакова 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

Получение адгезивных гидрогелевых покрытий для закрытия раневых поверхностей, питания и увлажнения эпидермиса является актуальным направлением биотехнологии, косметологии и фармации. Использование в качестве биологически активной полимерной матрицы золь-гель материалов на основе полиолоатов кремния, полисахаридов разной природы, например катионногенного хитозана (ХТЗ) и нейтрального глюкоманнана (ГМ), обладающих антибактериальным, противовоспалительным и ранозаживляющим действиями, приводит к синергетическому эффекту и позволяет формировать адгезивный лечебно-профилактический золь-гель материал широкого спектра действия.

Аскорбат хитозана – биологически активная соль ХТЗ и аскорбиновой кислоты (АК), в которой аминогруппы макромолекул находятся в протонированном состоянии при физиологическом значении pH ($-\text{NH}_3^+$, $pK_a = 6.3$) [1], что обуславливает антимикробную и противовоспалительную активности, а также высокие биоадгезивные свойства данного вещества.

Известны гидрогелевые пластины на основе аскорбата ХТЗ, полученные золь-гель синтезом с использованием тетраглицеролата кремния $\text{Si}(\text{OGly})_4$, в которых в качестве структурообразующего агента используют либо биорезорбируемый поливиниловый спирт либо вводят биологически активный сок *Алоэ вера* [2, 3].

В настоящей работе в качестве структурообразующего компонента предложен нейтральный полисахарид ГМ, термодинамически совместимого с хитозаном и кремнийорганическими соединениями, для повышения биорезорбируемости в физиологических условиях

влагоудерживающей способности и терапевтического потенциала гидрогелей на основе аскорбата ХТЗ.

Целью работы является получение золь-гель покрытий на основе полисахаридов ХТЗ, ГМ и полиолатов Si, оценка сорбционных, мукоадгезионных и ранозаживляющих свойств.

Использовали образцы хитозана со средневязкостной молекулярной массой 38 и 200 кДа с близкой степенью деацетилирования 80 ± 2 мольн.% (ХТЗ-38 и ХТЗ-200, ЗАО «Биопрогресс»); глюкоманнан (ГМ, ООО «Успех»); аскорбиновую кислоту (D-АК, ОАО «База химреактивов №1»); $\text{Si}(\text{OGly})_4 \cdot 3 \text{GlyOH}$ (ИОС УрО РАН); дистиллированную воду.

Водные и водно-кислотные растворы ХТЗ с концентрацией полимера 5 мас.% получали растворением навески воздушно-сухого порошка полимера в дистиллированной воде или 5% АК при комнатной температуре.

Однородный раствор ГМ с концентрацией полимера 0.3 мас.% готовили при помощи СВЧ-излучения в течение 2 мин. Гелеобразующую композицию получали смешением исходных компонентов: 5 мас.% водного раствора ХТЗ-38 и/или ХТЗ-200 в 5% АК, 0.3 мас.% водного раствора ГМ и глицеринового раствора $\text{Si}(\text{OGly})_4$ в массовом соотношении 4 : 2 : 1.

Золь-гель пластины формировали поливом смесевой композиции на горизонтальную подложку из инертного материала размером 35 мм × 50 мм × 5 мм из расчета 0.3–0.8 мл/см². Гелеобразование проводили при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ до получения гелеобразной монолитной структуры толщиной $2 \div 4$ мм.

Оценку сорбционных свойств проводили гравиметрически в модельных биологических средах при $37 \pm 0.5^\circ\text{C}$. В качестве сорбата использовали 0.5 Н HCl (pH=1.1), дистиллированную воду (pH=6.5) и фосфатный буфер (pH=7.4). Изучение сорбционных свойств проводили в среде сорбата при $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Процесс сорбции характеризовали величиной степени сорбции (C_c , мас.%).

Скорость резорбции *in vitro* определяли иммерсионным методом по потере целостности структуры. Мукоадгезионные свойства определяли методом отрыва от модельного субстрата (муцин).

Ранозаживляющую активность оценивали *in vivo* на животной модели планиметрическим методом по линейной скорости убыли резаной раны у лабораторных животных.

Экспериментально установлено, что в результате взаимодействия ХТЗ-38, ГМ и $\text{Si}(\text{OGly})_4$ в водно-глицериновой среде образуется монолитная

пластина с удовлетворительными эластичностью и адгезией к дермальной ткани, но невысокой прочностью. Образцы на основе аскорбата ХТЗ-200 более прочные, но имеют низкую эластичность и адгезию. Пластины на основе смеси ХТЗ-38 и ХТЗ-200 обладают промежуточными свойствами.

Показано, что полученные покрытия характеризуются pH-зависимым поведением, так сорбционная способность и скорость резорбции при нейтральном pH выше, чем в средах с pH=1.1 и 7.4. Работа адгезии для образцов принимает значение 0.05 ± 0.02 мДж/см², что существенно превышает таковые для фармпрепарата «Метрогил дента» (0.006 мДж/см²).

Присутствие золь-гель покрытий на ране не вызывает побочных эффектов и снижает сроки заживления по сравнению с контролем. Средняя линейная скорость заживления в экспериментальной группе составила 1.0 ± 0.2 мм²/сут, в контрольной – 0.3 ± 0.2 мм²/сут. Полная резорбция *in vivo* покрытий на ране наблюдается в среднем через 3-е сут.

Таким образом, полученные биорезорбируемые золь-гель покрытия обладают высокими сорбционными и адгезивными характеристиками и ранозаживляющим действием, Полученные системы могут рассматриваться в качестве адгезивных саморассасывающихся гидрогелевых покрытий для лечения ожогов и ран, питания и увлажнения эпидермиса, а также в качестве активной полимерной матрицы для направленной доставки действующих и вспомогательных веществ.

Литература

1. Shipovskaya A.B. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. Vol. 92. № 2. P.349-358.
2. Gegel N.O., Zhuravleva Yu.Yu., Shipovskaya A.B. et al. // Polymers. 2018. Vol. 10. No. 3. P. 259.
3. Журавлева Ю.Ю., Малинкина О.Н., Гегель Н.О. и др. // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18. Вып. 2. С. 154-162.
4. Alonso-Sande M., Teijeiro-Osorio D., Remuñán-López C., Alonso M.J. // Eur. J. Pharm. Biopharm. 2009. Vol. 72. No. 2. P. 453-462.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (проект № 3161ГС1/48642).

Авторы выражают благодарность Т. Г. Хониной (ФГБУН ИОС им. И. Я. Постовского УРО РАН, г. Екатеринбург) за предоставленный глицеролат кремния, Г. Н. Масляковой, А. Б. Бучарской и Д. А. Мурдак (ФГБОУ ВО СГМУ им. В. И. Разумовского Минздрава России, г. Саратов) за предоставление экспериментальных животных и содействие в реализации исследования.

ПОЛУЧЕНИЕ МАКРОСФЕР И КАПСУЛ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

Хакимова А.А., Бабичева Т.С., Шмаков С.Л.

Саратовский национальный исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: konduktorova.anastasiya@gmail.com

В настоящее время большое внимание уделяется получению материалов, способных стать матриксами для биологически активных и лекарственных веществ. Макросферы из таких материалов получают, например, отверждением хитозановой оболочки с двухстадийной сшивкой гексаметафосфатом натрия и адипиновой кислотой при нагревании [1]. В полученные материалы успешно инкапсулируют разнообразные лекарственные вещества, однако, несмотря на все достоинства таких способов получения, они многостадийны и, как правило, требуют использования сшивающих агентов либо поверхностно-активных веществ [2, 3], что не всегда приемлемо. Поэтому может представлять интерес одностадийный метод, основанный на проведении межфазной полимераналогичной реакции соль → основание хитозана.

Целью работы является изучение возможности получения макросфер капельным методом, в основе которого лежит реакция полимераналогичного превращения соль → основание хитозана.

В работе использовали хитозан со средневязкостной молекулярной массой 700 кДа, степенью деацетилирования 80 мольн.% производства ЗАО «Биопрогресс» (РФ). Для растворения применяли 1.5% водный раствор гликолевой кислоты (Sigma-Aldrich, США). Реакцию перевода соли в основание проводили 5%-ным водным раствором NaOH (АО «Химреактив», РФ) и 50%-ным водным раствором триэтанолamina (ТЭА, ЗАО «База №1 Химреактивов», РФ). Реакцию высаливания осуществляли 50%-ным водным раствором роданида аммония (ЗАО «Биопрогресс», РФ). Диаметр полученных образцов измеряли цифровым микрометром (Electronic Digital Outside Micrometer (Япония) с точностью 0.01 мм).

Макросферы получали капельным методом на лабораторной установке с ручным дозированием формовочного раствора. Последний прикапывали в нейтрализующий раствор (300 мкл) и выдерживали до полного формирования макросфер, разрезая их после извлечения из среды. Фиксировали время образования с точностью до 10 мин, форму образцов оценивали визуально (табл.). Каждый эксперимент проводили трижды.

Таблица

Физико-геометрические параметры макрофер хитозана

Нейтрализующий агент (раствор)	$C_{\text{хтз}}$, мас. %	Время формирования, мин	Диаметр макрофер, мм	Форма
NaOH	2	10	3.04 ± 0.19	круглая
	3	10	3.14 ± 0.18	слегка искажённая
ТЭА	2	1080	2.98 ± 0.14	слегка искажённая
	3	1080	3.02 ± 0.19	слегка искажённая
Роданид аммония	2	Более 1100	3.01 ± 0.17	сильно искажённая
	3		3.09 ± 0.18	сильно искажённая

Наиболее быстро макрофермы формируются в среде NaOH и имеют круглую форму. Использование ТЭА значительно замедляет процесс получения. Макрофермы в органическом и солевом нейтрализующем агенте формируются сначала на поверхности раствора, что связано с соотношением плотностей, а затем (спустя ~30 мин в ТЭА и ~20 мин в растворе роданида аммония) погружаются на дно. При этом форма образцов искажается. Образцы, полученные в растворе роданида аммония, имеют только твёрдую оболочку (основание хитозана), в центре которого остаётся раствор хитозана (солевая форма), то есть формируется капсула хитозана.

Таким образом, показана возможность формирования макрофер и капсул на основе хитозана одностадийным методом. Диаметр образцов несколько увеличивается с повышением концентрации хитозана в растворе и практически не зависит от природы нейтрализующего агента. В дальнейшем планируется исследование морфоструктуры образцов (можно ожидать, что получаемые макрофермы будут характеризоваться многослойной структурой, изученной нами ранее [4]) и загрузка их биологически активными веществами.

Литература

1. Седякина Н.Е., Решетова В.Ю., Кривошепов А.Ф., Буторова И.А., Фельдман Н.Б., Луценко С.В., Кусков А.Н. Антибактериальная активность биодеградируемых частиц на основе хитозана, содержащих коллоидное серебро // Биотехнология. – 2020. – Т. 36. – № 4. С. 87-93
2. Song W., Zhao G., Zheng H., He G., Li J., Zhang J., Wang Y. Chitosan capsules with hydrogel core for encapsulation and controlled-release of small molecule materials // Materials Letters. – 2020. – V. 278. – P. 128348.
3. Паламарчук К.В., Бородина Т.Н., Букреева Т.В. Капсулы на основе хитозана для включения витамина Е // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2018. – № 3-3. – С. 85-89.
4. Babicheva T.S., Konduktorova A.A., Shmakov S.L., Shipovskaya A.B. Formation of Liesegang Structures under the Conditions of the 2 Spatiotemporal Reaction of Polymer-Analogous Transformation 3 (Salt → Base) of Chitosan // J. Phys. Chem. B – 2020 – V. 214. – № 41. – P. 9255-9266.

МУКОАДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ХИТОЗАНСОДЕРЖАЩИХ ГИДРОГЕЛЕЙ

Харламов В.Н., Гегель Н.О., Голядкина А.А.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: harlamovvitalik4@gmail.com

Большая часть лекарственных препаратов для лечения заболеваний слизистых оболочек ротовой полости, глаз и т.п. выпускается в форме водных растворов, гелей, мазей. В случаях их местного применения, лечение может быть неэффективно из-за защитных механизмов организма. Например, секрет слезных и слюнных желез может приводить к разбавлению или дренированию лекарственной формы, и, как следствие, снижению его биодоступности и увеличение частоты дозирования. Перспективными в решении данных недостатков в ряду мукоадгезивных средств могут стать системы, образующие вязкоупругие гели *in situ* [1]. Такие средства должны представлять собой жидкость при комнатной температуре для легкого введения в зону запланированной локализации и претерпевать фазовый переход при температуре живого организма в гель с высокими параметрами биоадгезии к поверхности слизистой.

Ранее методом ротационной вискозиметрии нами были изучены смеси водных растворов гидрохлорида хитозана и Pluronic F-127 [2, 3]. Выявлены особенности реологического и вязкоупругого поведения композиции в процессе термического перехода жидкость – гидрогель. Показано, что данная система при температуре $T = 4-30^{\circ}\text{C}$ представляет собой жидкость, а в диапазоне $T = 35-40^{\circ}\text{C}$ претерпевает фазовый переход в формоустойчивый гидрогель (рис). При этом данный переход является термически обратимым.

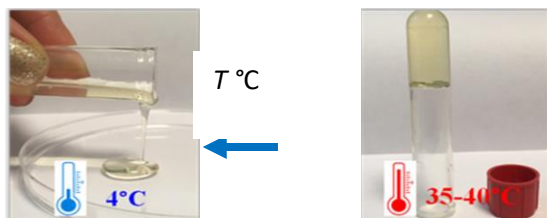


Рис. Фотографии фазового состояния термочувствительного гидрогеля.

Проведенные исследования позволяют предположить, что такие гидрогели могут проявлять и свойства биоадгезии к слизистой поверхности. Механизм мукоадгезии на поверхность слизистой оболочки зависит от многих факторов: природы адгезивной поверхности, сил, способствующих прочному сцеплению и т.д. [4]. Известно, что хитозан в растворе проявляет свойства катионного полиэлектролита, что способствует его взаимодействию с отрицательно заряженной мукоадгезивной поверхностью. Например, биоадгезия хитозана к муцину (компоненту слизистой поверхности) происходит посредством электростатического взаимодействия положительно заряженных аминогрупп хитозана и отрицательно заряженных остатков сиаловой кислоты муцина. Возможна реализация и гидрофобных контактов по метильным группам ацетилированных звеньев хитозана и боковых цепей муцина [5]. Следовательно, термочувствительные хитозансодержащие гидрогели могут быть многообещающей биоадгезионной системой для парентерального введения.

Цель настоящей работы – оценка мукоадгезивных свойств термочувствительных хитозансодержащих гидрогелей.

Использовали следующие реагенты: гидрохлорид хитозана ($\text{ХТЗ} \cdot \text{HCl}$) со средневязкостной молекулярной массой 70 кДа, степенью деацетилирования 80.0 мольн.% (ЗАО «Биопрогресс», г. Щелково, РФ); Pluronic F-127 (Pl F-127) с молекулярной массой 12.6 кДа (Sigma-Aldrich, США); 98% водный раствор муцина (фильтрат слизистого секрета улитки *Helix Aspersa Snail*, Испания); дистиллированную воду. В настоящей работе использовали смесевую композицию на основе водных растворов $\text{ХТЗ} \cdot \text{HCl}$ концентрации 8 мас.% и Pl F-127 концентрации 20 мас.% с массовым соотношением полимеров 0.8 : 18.0 и 2.4 : 14.0 (мас.%), соответственно. Исходные водные растворы полимеров и их смеси готовили аналогично работе [3].

Мукоадгезионную прочность гидрогеля оценивали на универсальной испытательной машине Instron 5944 (Англия) в условиях отрыва двух контактирующих поверхностей. Поверхность со слоем тестируемого гидрогеля закрепляли на подвижном верхнем пуансоне, поверхность со слоем муцина – на неподвижном нижнем. Время контакта (t_k) между поверхностями составило 0.5-10 мин, скорость отрыва – 2.5 мм/мин. Измерения проводили при 37°C. Из полученных результатов определяли силу (F_{\max}), необходимую для отрыва исследуемого образца от мукоадгезивной поверхности, деформацию (S), возникающую между

взаимодействующими слоями при отрыве, и работу адгезии (W). Значения данных параметров вычисляли как среднее арифметическое 3 параллельных опытов. Для сравнительного анализа использовали коммерческий гель для десен «Метрогил Дента»® («Юник Фармасьютикал Лабораториз», Индия). Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Численные характеристики мукоадгезии гидрогелей ХТЗ·НСІ : PI F-127
к поверхности муцина

Образец	Параметры мукоадгезии		
	F_{\max} , Н	$S \cdot 10^{-2}$, мм	W , мкДж
ХТЗ·НСІ : PI F-127 = 0.8 : 18.0 (мас.%)	4.0	4.1	164.0
ХТЗ·НСІ : PI F-127 = 2.4 : 14.0 (мас.%)	11.7	2.0	234.0
«Метрогил Дента»	8.7	1.7	145.1

Видно, что максимальная сила отрыва хитозансодержащих гидрогелей состава ХТЗ·НСІ : PI F-127 = 0.8 : 18.0 от поверхности диска с муцином ниже, чем у «Метрогил Дента». Увеличение содержания ХТЗ·НСІ в составе гидрогеля повышает прочность адгезионной связи, что выражается в существенном увеличении максимальной силы отрыва и значении работы адгезии. Кроме этого, после отрыва контактирующих пуансонов на диске с муцином обнаруживались части гидрогеля, что указывает на то, что когезионные связи внутри образца слабее, чем сила мукоадгезии. Таким образом, разработанный термочувствительный хитозансодержащий гидрогель можно рассматривать как эффективную мукоадгезивную композицию для использования в лечении заболеваний слизистых оболочек, как человека, так и животных.

На следующем этапе была проведена оценка мукоадгезивных свойств хитозансодержащих гидрогелей в зависимости от времени контакта с модельной поверхностью слизистой. Определяющим параметром была выбрана F_{\max} , необходимая для отделения диска с гидрогелем (таблица 2).

Таблица 2

Кинетика силы отрыва (F_{\max} , мин) хитозансодержащих гидрогелей от
мукоадгезионной поверхности

Образец	Время контакта t_k , мин.					
	0.5	1	3	5	7	10
ХТЗ·НСІ : PI F-127 = 0.8 : 18.0 (мас.%)	4.0	4.1	4.1	4.1	4.08	4.08
ХТЗ·НСІ : PI F-127 = 2.4 : 14.0 (мас.%)	11.7	17.5	20.9	25.0	31.0	26.0

Полученные результаты показывают, что содержание ХТЗ·НСІ и Pl F-127 в гидрогеле влияет на его мукоадгезионные свойства. Так, при содержании компонентов ХТЗ·НСІ : Pl F-127 = 0.8 : 18.0 F_{\max} не зависит от времени контакта. Для гидрогеля состава ХТЗ·НСІ : Pl F-127 = 2.4 : 14.0 сила необходимая для отрыва от поверхности с муцином возрастает с увеличением t_k . Максимальное значение $F_{\max} = 31.0$ наблюдается при $t_k = 7$ мин.

Таким образом, полученные результаты напрямую показывают корреляцию мукоадгезионных свойств от содержания ХТЗ·НСІ в гидрогеле и являются необходимыми при разработке терапевтических рекомендаций его использования в медицинских и ветеринарных приложениях.

Литература

1. Gratieri T., Gelfuso G.M., Rocha E.M., Sarmiento V.H., de Freitas O., Lopez R.F.V. A poloxamer /chitosan in situ forming gel with prolonged retention time for ocular delivery // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2010. Vol.75. P.186-193.
2. Гегель Н.О., Беляева А.А., Голядкина А.А., Шиповская А.Б. Термочувствительные мукоадгезивные хитозансодержащие гидрогели // *Химия биологически активных веществ: межвуз. сб. науч. трудов II Всероссийск. конф. с международ. уч. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2019. С.325-327.*
3. Харламов В.Н., Гегель Н.О., Шиповская А.Б. Вязкоупругие свойства хитозансодержащей термочувствительной композиции в процессе гелеобразования // *Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сборник науч. трудов XIV Всероссийск. конф. молодых ученых с международ. уч. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2020. С.140-142.*
4. Deacon M.P., McGurk S., Roberts C.J., Williams P.M., Tendler S.J.B., Davies M.C., Davis S.S., Harding S.E. Atomic force microscopy of gastric mucin and chitosan mucoadhesive systems // *Biochemical Journal*. 2000. Vol.348. No.3. P.557-563.
5. Smart J. D. The use of mucoadhesive polymers in ocular drug delivery // *Advanced Drug Delivery Reviews* 2005. Vol.57. No.11. P.1556-1568.

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ - ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Хмельницкий В.В., Аль-Джабри Н., Марсала А., Соловьева В.А.

ООО «Арамко Инновейшнз»

Международный исследовательский центр Арамко в г.Москва

119234, г. Москва, Ленинские горы, д.1, строение 75В.

E-mail: vera.solovyeva@aramcoinnovations.com

Получение флуоресцентных наночастиц на основе полимерных матриц позволяет настраивать уникальные оптические и химические свойства, в частности, добиваться усиления интенсивности флуоресценции. Поливиниловый спирт является коммерчески доступным и распространенным полимером, это позволяет использовать данную матрицу для создания сравнительно недорогих полимерных наночастиц. В статье приведена принципиальная схема синтеза таких наночастиц. Полученные полимеры были охарактеризованы с помощью ИК- и флуоресцентной спектроскопии, а размер наночастиц был установлен с помощью динамического светорассеяния (ДСР). Таким образом, в рамках данной работы поливиниловый спирт (ПВС) был успешно модифицирован флуоресцин-5-изотиоционатом (ФИТЦ) с образованием флуоресцентных наночастиц.

Наноматериалы используются во многих высокотехнологичных областях включая электронику, сенсоры, медицину, фотонику, биотехнологию, контроль загрязнения окружающей среды и биоинженерию. Модифицированные флуоресцентным агентом производные полимеров имеют некоторые особенности, которые выгодно отличают их от классических органических флуоресцентных красителей. Так, органические красители подвержены фотообесцвечиванию, кроме того, эти флуорофоры часто имеют короткое время жизни флуоресценции, что может препятствовать их использованию в измерениях с временным разрешением. Напротив, полимерные наночастицы с флуоресцентной меткой могут содержать несколько флуорофоров в макромолекулярной структуре, что приводит к более яркому излучению, увеличению стабильности флуорофора, снижению эффекта фотообесцвечивания и предотвращению вымывания красителя из наночастиц. Ковалентное связывание флуоресцентных меток с полимерной матрицей происходит с большей стехиометрической точностью и является более эффективным способом модификации

по сравнению с физическим связыванием красителя вследствие снижения вымывания химически связанного красителя из матрицы.

На рисунке 1 приведена принципиальная схема получения модифицированных полимерных наночастиц. В молекуле ПВС имеются реакционноспособные гидроксильные группы, которые позволяют проводить функционализацию с образованием химических связей между полимером и флуоресцентным агентом. В качестве флуоресцентного агента нами был выбран флуоресцин-5-изотиоцианат. Данный краситель содержит реакционноспособную изотиоцианатную группу, которая взаимодействует с гидроксильными группами ПВС.

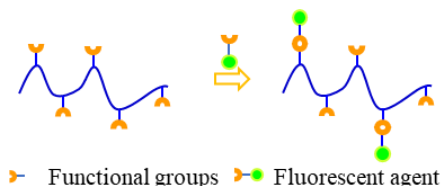


Рис.1. Принципиальная схема получения полимерных наночастиц.

Динамическое светорассеяние (ДСР) использовали для обнаружения полимерных наночастиц в водном растворе полимеров до и после модификации ПВС с помощью ФИТЦ.

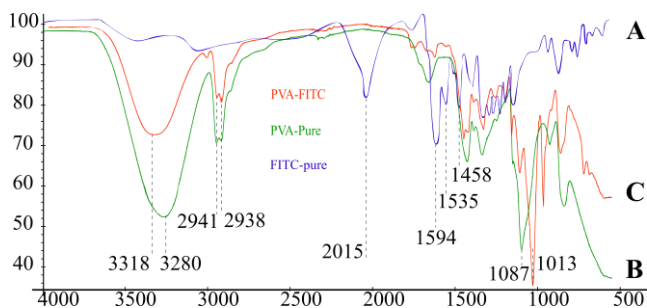


Рис.2. ИК-спектр исходных и полученных веществ; А-ФИТЦ; В-ПВА; С-ПВА-ФИТЦ.

На рисунке 2 представлены ИК-спектры ПВС, ПВС модифицированного ФИТЦ и исходного флуоресцеин-5-изотиоцианата. Спектры были получены с пленок образцов в режиме нарушенного полного внутреннего отражения НПВО. В спектре ФИТЦ (рис. 2А) присутствует характеристический пик в области 2015 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ изотиоцианатной функциональной группы, а также пики

поглощения в области 1594, 1535 и 1458 см^{-1} , характерные для валентных колебаний ароматического кольца. Сравнивая спектр ФИТЦ (рис. 2А) со спектром ПВА, модифицированного ФИТЦ (рис. 2С), следует отметить отсутствие характеристического пика в области 2015 см^{-1} после модификации полимера, что свидетельствует о полной конверсии изоционатной функции в реакции присоединения с гидроксильной группой ПВА.

В спектрах (В и С рис.2) наблюдается широкая интенсивная полоса поглощения в области 3288 см^{-1} для исходного ПВС и 3318 см^{-1} для ПВС, модифицированного ФИТЦ, соответственно. Эти полосы можно отнести к валентному колебанию О-Н гидроксильной группы ПВС. Из приведенных спектральных данных видно, что интенсивность сигналов гидроксильных групп модифицированного образца ПВА снижена, что подтверждает участие гидроксильной функции в реакции присоединения к изоциоционатной группе. Другими характеристическими сигналами спектров (рис. 2В и 2С) являются асимметричные валентные колебания ароматических групп С-Н, которые зарегистрированы в области 2938 см^{-1} и 2941 см^{-1} для функционализированного ПВС и интенсивное поглощение в области 1087 см^{-1} , соответствующее валентным колебаниям С-О гидроксильных групп вторичных спиртов, присутствующих в основной цепи ПВС, которое после модификации смещается в область 1013 см^{-1} .

Флуоресцентную спектроскопию образцов проводили с помощью флуоресцентного спектрофотометра ($E_x=488\text{нм}$; $E_m=530\text{нм}$). Максимум флуоресцентной эмиссии ПВА модифицированного ФИТЦ, был зарегистрирован при длине волны 502 нм, что соответствует максимуму испускания ФИТЦ.

Таким образом, нами был разработан и синтезирован новый флуоресцентный полимер на основе ПВС. Полученный полимер может самоорганизовываться в флуоресцентные наночастицы при диспергировании в воде. Предложенный метод получения флуоресцентных полимерных наночастиц основан на ковалентном присоединении флуоресцентных красителей к основной цепи полимера.

Литература

1. Ruedas-Rama MJ, Walters JD, Orte A, Hall EA. Fluorescent nanoparticles for intracellular sensing: a review. *Anal Chim Acta*. 2012. 751:1-23. doi: 10.1016/j.aca.2012.09.025.
2. Lin F, Liu H, Zhou Q, Zhang S, Zhou Y, Feng Y, Li J. Amphiphilic alginate-based fluorescent polymer nanoparticles: Fabrication and multifunctional applications. *Int J Biol Macromol*. 2021. 183:2152-2161. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.05.211.
3. Mathew P.R., Rachel K. O'Reilly., Strategies for preparing fluorescently labelled polymer nanoparticles. *Polym. Int*. 2015; 64: 174–182.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА БИОДЕСТРУКЦИИ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА, АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ХИТОЗАНА (ИЛИ N,N'-МЕТИЛЕН-БИС-АКРИЛАМИДА)

Шапкина И.В.¹, Байбурдов Т.А.²

¹ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: peacemaker1998@mail.ru

²ООО «Саратовский химический завод акриловых полимеров «АКРИПОЛ», г. Саратов,
E-mail: bta@acrypol.ru

В настоящее время важнейшим аспектом многих сфер деятельности человека является сохранение благоприятной экологической среды. Особое внимание уделяется созданию продуктов, подверженных биологической деструкции, что в идеале значительно упрощает их утилизацию и минимизирует вред от их использования.

В связи с большой распространенностью и широким применением все больше возникает интерес к полимерным композициям на основе синтетических полимеров и природных полисахаридов, таких как крахмал, целлюлоза и хитозан (ХТЗ). Особенности строения и наличие функциональных групп, например, гидроксильных (-ОН), карбоксилатных (-COO⁻), амидных (-CONH₂) и замещенные амидных групп (-CO-NHR и -CONR₂), обуславливает склонность полимера к растворению в воде и как следствие повышает его подверженность биологическому распаду. К ним относят гомо- и сополимеры акриламида, солей акриловых кислот, а также винилового спирта, N-винилпирролидона, N-(2-гидроксипропил)-метакриламида, алкил и диалкилзамещенного акриламида [1,2].

Уже довольно давно изучается способность к биодеструкции привитых акриловых сополимеров хитозана, например, известна работа по получению биodeградируемых материалов на основе блок- и привитых сополимеров хитозана и метилакрилата [3].

В связи с вышесказанным было решено провести сравнительную оценку биодеструкции сополимеров акриламида, акриловой кислоты и хитозана и сополимеров, содержащих N,N'-метилен-бис-акриламид в своем составе. Работа включала в себя проведение синтезов сополимеров различного состава, установление их характеристик, проведение

биодеструкции синтезированных образцов в нескольких типах почв, а также анализ и оценка внешних изменений сополимеров в ходе опыта.

Для синтеза необходимых образцов использовали хитозан (производство ООО «АКРИПОЛ», г. Саратов, ММ = 303 кДа, степень деацетилирования - 61,5 %, массовая доля влаги - 7,3%, зольность - 0,065%), водный раствор акриламида (производство ООО «АКРИПОЛ», г. Саратов), акриловую кислоту марки «Л» ГОСТ 2435-046-52470175-2012, порошкообразный N,N'-метилден-бис-акриламид с массовой долей основного вещества не менее 98,0% (CAS: 110-26-9, ЕС: 203-750-9), NaOH ГОСТ 4328-77 квалификации «ХЧ». В качестве иницирующей системы применяли персульфат аммония (ПСА) ГОСТ 20478-75 «ХЧ», метабисульфит натрия (МБNa) ГОСТ 11683-76 «ХЧ», церий серноокислый (IV) четырехводный (ТУ 6-09-1646-77). Для обескислороживания реакционной массы использовали азот чистотой не менее 99,99%.

Для проведения биодеструкции использовали универсальный почвогрунт марки «Черноземка люкс» (РФ), в котором содержание питательных веществ (мг/л) не менее: азот (N-NH₄)- 200, фосфор (P₂O₅)- 250, калий (K₂O)- 300. Содержание гуминовых кислот 25%, кислотность (рН) 5,0-6,0, почвогрунт с территории химического предприятия ООО «АКРИПОЛ» (Саратов), а также отмытый, прокаленный при 150°C речной песок.

Исследование проводили для сополимеров с мольным соотношением мономеров [АК:АА] = 5:95 при их концентрации в реакционной массе 4,16 моль/л. Были взяты образцы с содержанием хитозана 1,30, 1,95 и 2,93 %, для сравнения также был взят сополимер с процентной концентрацией N,N'-метилден-бис-акриламида 0,1% к общей концентрации мономеров.

Опыт проводили при естественном освещении и атмосферном давлении в лабораторной почвенной экосистеме в течение 180 суток. Образцы представляли собой пластины размером ≈ 50 на 15 мм (рис.1(а)), которые взвешивали, определяли их характеристики, затем помещали в полипропиленовый контейнер с различными образцами грунта на глубину ≈ 2 см (рис.1(б)). В течение всего эксперимента поддерживали комнатную температуру (20±2°C) и контролировали увлажненность грунта с образцами, при необходимости почву смачивали дистиллированной водой. Каждые 30 суток пластины извлекали из почвогрунта, проводили механическую очистку от почвы, взвешивание, фотографирование и анализ. Для определения изменения степени равновесного водопоглощения исследуемых образцов анализы проводили в 0,9 %

растворе NaCl, раствор данной концентрации был выбран для обеспечения образцам полимеров равных солевых условий.

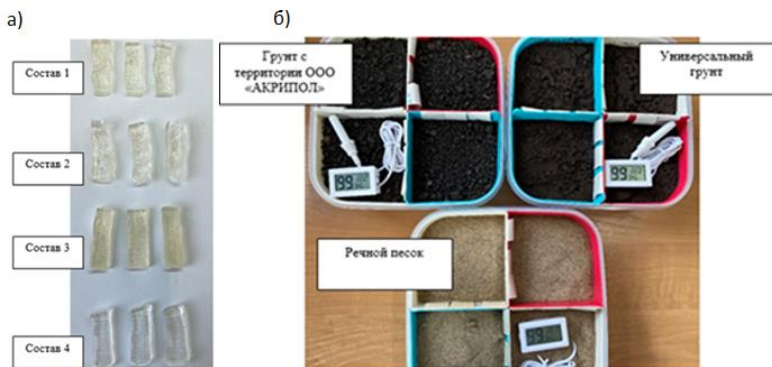


Рис.1. Биодеструкция сополимеров акриловой кислоты, акриламида и хитозана/ N,N' -метилден-бис-акриламида; а – образцы сополимеров различного состава, взятые на биодеструкцию, где состав 1 содержит $[ХТЗ]=1,30\%$, состав 2 - $[ХТЗ]=1,95\%$, состав 3 - $[ХТЗ]=2,93\%$, состав 4 - $[МБАА]=0,1\%$, б - контейнеры с различными типами почв, внутри которых образцы полимеров, подверженные биодеструкции.

В ранних работах нами было выявлено, что акрилат хитозана, как и N,N' -метилден-бис-акриламид, служит сшивающим агентом при синтезе сополимеров АА и АК и приводит к образованию сетчатых структур, способных набухать в воде (рис.2(а)). Многочисленными опытами было показано, что с увеличением доли хитозана снижается степень равновесного водопоглощения, типичный график зависимости представлен на рис.2(б). Исходя из этого, нами были получены образцы с различным содержанием хитозана в составе, которые перед началом эксперимента были полностью охарактеризованы (данные представлены в таблице 1).

Таблица 1. Характеристики образцов сополимеров, взятых на исследование

№ образцов	Состав сополимера	Содержание ХТЗ (МБАА) в сополимере, % мас.	Равновесная степень водопоглощения, г/г	
			H ₂ O	0,9 % раствор NaCl
Состав 1	АК-АА- ХТЗ	1,30	810,2	42,2
Состав 2	АК-АА- ХТЗ	1,95	455,8	36,8
Состав 3	АК-АА- ХТЗ	2,93	223,1	26,4
Состав 4	АК-АА- МБАА	0,10	177,6	20,4

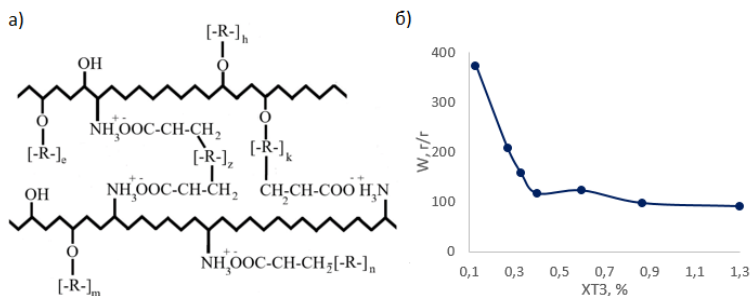


Рис.2. Структура и степень равновесного водопоглощения сополимеров акриламида, акриловой кислоты и хитозана; а – фрагмент шитой структуры сополимера АКХТЗ с акриламидом и акриловой кислотой, где [-R-] – АК, АА, б – влияние концентрации хитозана в реакционной массе на степень равновесного водопоглощения сополимеров акриламида и акриловой кислоты, $\Sigma[M] = 4,16$ моль/л, $[AK]:[AA] = 5:95$, $T_0 = 30^\circ\text{C}$, $[Ce(SO_4)_2] = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $[PCA] = 2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[MBNa] = 2,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

В ходе проведения биодеструкции описанных выше сополимеров у образцов состава 1,2 и 3 наблюдали внешнее изменение как в универсальном грунте, так и в почве с территории предприятия ООО «АКРИПОЛ», а именно: изменилась форма, пластины увеличились в размере, образцы на ощупь стали липкие, в отличие от первоначального состояния, а также изменили свой цвет за счет проникновения грунта в структуру сополимера. Образцы состава 4 практически не изменяют своих первоначальных признаков.

В случае универсального грунта у образца состава 1, с наименьшим содержанием хитозана, за 30 суток происходит резкий скачок в сторону увеличения степени водопоглощения, а на 60 сутки уже наблюдали полное его разрушение, и как следствие получили уже водорастворимый образец. Исходя из этого можно сделать вывод о том, что под действием микроорганизмов, содержащихся в универсальном почвогрунте марки «Черноземка люкс», произошел разрыв «слабых» связей в сополимере (разрыв по аминогруппам хитозана), сократилось число шивков, вследствие чего был получен водорастворимый полимер.

У образцов состава 2 и 3 за 60 суток наблюдали рост степени водопоглощения, что свидетельствует о процессе их биодеструкции. На 90 сутки у образца состава 2, со средним содержанием ХТЗ, происходит переход из водонабухающего полимера в водорастворимый, следовательно, произошла биодеструкция образца. Ожидается, что для

полного разрушения образца состава 3 необходим более длительный период времени. У образца состава 4 относительно стабильное состояние, заметного разрушения структуры не наблюдалось.

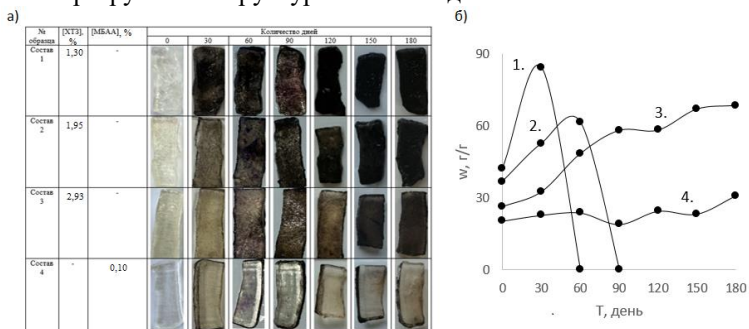


Рис.3. Биодеструкция в универсальном почвогрунте марки «Черноземка люкс»; а – внешние изменения образцов различного состава во времени, б – кинетика изменения степени равновесного водопоглощения образцов в 0,9% растворе NaCl.

В случае грунта с территории ООО «АКРИПОЛ» у образцов состава 1 и 2 наблюдали рост степени равновесного водопоглощения за 30 суток, на 120 сутки оба сополимера разрушились и начали растворяться в воде. У образца состава 3 рост степени водопоглощения происходило вплоть до 120 суток и по прошествии 150 суток образец также стал водорастворимым. У образца состава 4, как и в случае универсального почвогрунта, видим стабильное состояние на протяжении всего времени.

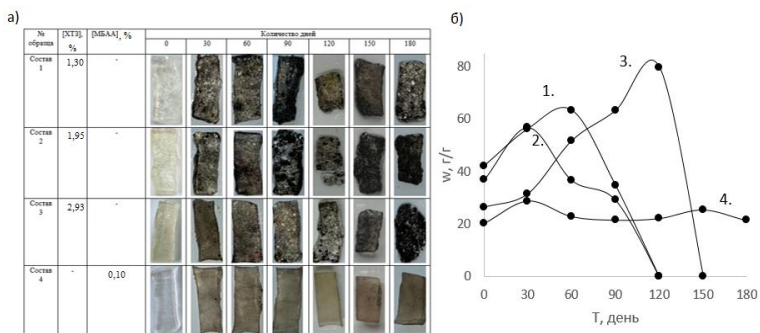


Рис. 4. Биодеструкция в почвогрунте с территории химического предприятия ООО «АКРИПОЛ» г. Саратов; а – внешние изменения образцов во времени, б – кинетика изменения степени равновесного водопоглощения образцов в 0,9% растворе NaCl.

Что касается внешних изменений в инертном речном песке, то образцы всех четырех составов почти неизменны.

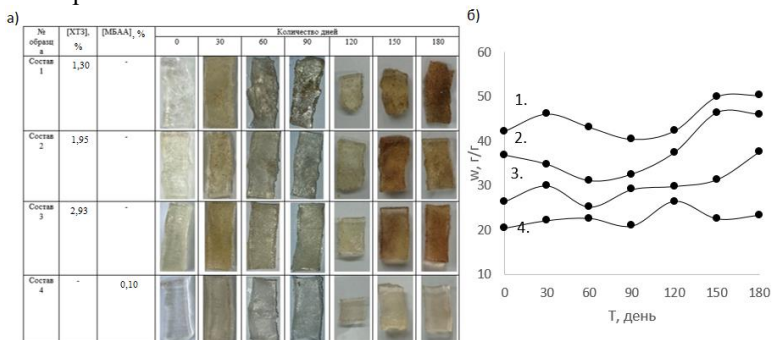


Рис.5. Биодеструкция в речном песке; а – внешние изменения образцов во времени, б – кинетика изменения степени равновесного водопоглощения образцов в 0,9% растворе NaCl.

После проведения вышеописанных экспериментов мы можем заключить, что в богатой микроорганизмами почве сополимеры акриламида, акриловой кислоты и хитозана подвергаются необратимым изменениям, приводящим к разрушению их сложной трехмерной структуры. Этого нельзя сказать о полностью синтетических сополимерах с метилен-бис-акриламидом в роли сшивающего агента, которые на протяжении полугода оставались в исследуемых почвах почти в неизменном виде.

Предполагается, что наиболее уязвимыми по отношению к почвенным микроорганизмам являются химические связи по аминным группам хитозана, так называемые «слабые» связи. Однако для точного установления механизма биодеструкции необходимы дальнейшие исследования такие как, проверка пригодности почвы для роста растений (фитотоксичность). Есть вероятность, что сополимеры акриламида, акриловой кислоты и хитозана станут достойной и более безопасной для окружающей среды альтернативой используемым в настоящее время материалам.

Литература

1. Штильман, М.И. Биодegradация полимеров / М.И. Штильман // Journal of Siberian Federal University, 2015. - С.115-119.
2. Папкина, В.Ю. Свойства, деградация в почвогрунте и фитотоксичность композитов крахмала с поливиниловым спиртом / В.Ю. Папкина [и др.] // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Химия. Биология. Экология, 2018. – Т.18. – Вып. 1. – С. 25-34.
3. Смирнов В.Ф. Получение биодegradируемых материалов на основе блок- и привитых сополимеров хитозана и метилакрилата / В.Ф. Смирнов, А.Е. Мочалова, И.В. Бельшева, А.В. Маркин, М.А. Батенькин, Л.А. Смирнова // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2009. - №5. – 95-102 с.

СИНТЕЗ ФОТОКАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ С ДОБАВЛЕНИЕМ ЛЮМИНОФОРА И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Шевченко А.А., Гороховский А.В.

Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.

410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77

E-mail: askolder@yandex.ru

Загрязнение окружающей среды является одной из острых глобальных проблем современного мира, несмотря на значительные усилия, предпринятые в последние годы для очистки загрязнений и снижения количества «вредных» выбросов [1]. Существуют традиционные методы удаления загрязнителей: фильтрация, коагуляция, фторирование и другие, но данные технологии отличаются высокой стоимостью и небольшой эффективностью, так как не обеспечивают задачу разложения загрязнителя [2]. Гетерогенный фотокатализ является одним из наиболее перспективных методов удаления органических веществ путем их химического преобразования в неопасные вещества [3].

Для усиления свойств фотокатализаторов предложено использовать их в комбинации с люминофорами [4]. Они способны аккумулировать энергию источника света и за счет гетероперехода повышать фотокаталитическую активность [5]. Способность люминофоров к после свечению играет важную роль в процессе создания фотокаталитических систем и позволяет расширить возможности практического применения фотокатализаторов. Системы, состоящие из люминофора $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, покрытые оксидом титана TiO_2 , модифицированного Ag , показывают высокую фотокаталитическую активность как при активации ультрафиолетом, так и видимым светом, однако имеют высокую стоимость [4].

В качестве объекта исследования в данной работе нами был взят полититанат калия (ПТК), модифицированный соединениями никеля (МПТК) в соответствии с методикой [6] (0,001 М водный раствор сульфата никеля при $\text{pH}=7,2$).

Изучение кинетики адсорбции и фоторазложения проводили путем регистрации концентрации органического красителя – метиленового фиолетового (МФ) в водном растворе. Определение концентрации МФ в

растворе проводили спектрофотометрически по изменению оптической плотности при длине волны $\lambda=583$ нм.

Была проведена серия экспериментов при $[MФ]_0 = 20$ мг/л в присутствии 1 г МПТК), 1 г люминофора и 1 г смеси МПТК и $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}, Dy^{3+}$, взятых в весовом соотношении 4:1. Адсорбцию образцов проводили в темноте, фотокатализ - при облучении источником света с ксеноновой лампой Gloria-X500A компании Zolix. Результаты опытов представлены в таблицах 1 и 2 (последовательное протекание процессов адсорбции и фотокатализа) и в таблице 3 (одновременное/параллельное протекание адсорбции и фотокатализа).

Таблица 1 – Кинетика сорбции МФ на порошках МПТК, люминофора и их смеси

Время, ч	[МФ], мг/л (МПТК)	[МФ], мг/л (МПТК+Люминофор)	[МФ], мг/л (Люминофор)
0:00	20	20	20
1:00	1,59	1,68	6,07
2:00	1,16	1,36	5,42
3:00	0,98	1,12	5,10
4:00	0,97	1,10	4,97

Таблица 2 – Кинетика фотокаталитического разложения МФ на порошках МПТК и его смеси с люминофором

Время, ч	[МФ], мг/л (МПТК)	[МФ], мг/л (МПТК+Люминофор)
0:00	0,97	1,10
1:00	0,84	0,89
2:00	0,70	0,75
3:00	0,61	0,67
4:00	0,54	0,51
5:00	0,46	0,39
6:00	0,36	0,28
7:00	0,30	0,19

Таблица 3 – Кинетика интегрального процесса адсорбции и фоторазложения МФ на порошках МПТК и смеси МПТК и люминофора

Время, ч	[МФ], мг/л (МПТК)	[МФ], мг/л (МПТК+Люминофор)
0:00	20	20
1:00	0,93	1,06
2:00	0,78	0,85
3:00	0,62	0,53
4:00	0,51	0,36
5:00	0,49	0,33
6:00	0,45	0,30
7:00	0,42	0,26

На основе проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы:

1. Люминофоры группы $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ имеют довольно высокую адсорбционную активность при взаимодействии с катионными красителями, которую необходимо учитывать при исследовании их совместного действия с фотокатализаторами.

2. Адсорбция МФ на МПТК протекает лучше, чем на ЛФ за счет более развитой удельной поверхности МПТК.

2. Фотокатализ смеси МПТК и ЛФ протекает более полно за счет поглощения МПТК энергии не только источника света, но и энергии флуоресценции люминофора.

3. Совместное действие фотокатализатора и люминофора позволяет увеличить фотокаталитическую активность фотокатализатора не только за счет использования вторичного излучения люминофора (накопленная энергия солнечного излучения), но и высокой адсорбционной активности люминофора.

Литература

1. Briggs D. Environmental pollution and the global burden of disease / David Briggs // *British Medical Bulletin*. – 2003. – V. 68. – P. 1–24.
2. Ghafoor S. P-doped TiO_2 Nanofibers Decorated with Ag Nanoparticles for Enhanced Photocatalytic Activity under Simulated Solar Light / SaminaGhafoor, FaryalAftab, Ali Rauf, Hatice Duran, Katrin Kirchoff, Salman N. Arshad // *ChemistrySelect*. – 2020. – № 5. – P. 14078–14085.
3. Викулова М.А. Соотношение сорбционной и фотокаталитической активности модифицированных полититанатов калия к различным органическим красителям / М.А. Викулова, Д.С. Ковалева, Е.В. Третьяченко, В.Г. Гоффман, А.В. Гороховский // *Успехи современного естествознания*. – 2015. – №12. – С. 17–20.
4. Seong-RakEun. Preparation of $\text{Ag-TiO}_2/\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ Photocatalyst on Phosphor Beads and Its Photoreaction Characteristics / Seong-RakEun, ShielahMavengere, Jung-Sik Kim // *Catalysts*. – 2021. – V. 11. – № 261. – P. 1–13.
5. ShielahMavengere. Photocatalytic Properties of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Supported on the $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}/\text{SiO}_2$ / ShielahMavengere, Jung-Sik Kim // *Coatings*. – 2020. – V. 10. – № 917. – P. 1–17.
6. ТретьяченкоЕ. В. Адсорбционные и фотокаталитические свойства модифицированных полититанатов калия / Е. В. Третьяченко, А. В. Гороховский, Г.Ю. Юрков, М.А. Викулова, Д.С. Ковалева, А.А. Мансуров // *Нанотехника*. – 2012. – № 3. – С. 56–59.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ РАСТВОРОВ АСПАРАГИНАТА ХИТОЗАНА

Шипенко К.М.¹, Луговицкая Т.Н.², Шиповская А.Б.¹

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

²ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. Б.Н.Ельцина»,
Институт новых материалов и технологий
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
E-mail: kshipenok@gmail.com

Известно, что хитозан – деацетилированное производное природного полисахарида хитина растворяется в водно-кислотных средах вследствие протонирования ионогенных аминогрупп [1]. Солевая форма придает макроцепи хитозана избыточный положительный заряд, следовательно, свойства катионного полиэлектролита. Наложение электрического поля может вызывать перемещение заряженных частиц, вследствие чего важно изучение электрохимических свойств водных растворов солей хитозана, таких как электропроводность и диэлектрическая проницаемость.

При изучении электропроводящих свойств водных растворов низкомолекулярного хитозана было установлено, что основную долю электричества переносят противоионы и электропроводность является функцией их числа [2]. При этом, малые ионы могут ориентироваться около протонированных аминогрупп полимерной цепи, что приводит к уменьшению доли противоионов в объеме раствора. Выявлено, что электропроводность раствора и доля свободных противоионов находятся в обратной зависимости от молекулярной массы хитозана. При снижении молекулярной массы полимера объем макроклубка уменьшается, а количество противоионов неизменно. Известно также, что с понижением концентрации хитозана наблюдается увеличение молярной электропроводности и уменьшение числа вязкости растворов, обусловленное полиэлектролитной природой солевой формы хитозана [3]. Показано, что энергия активации электропроводности определяется, в основном, подвижностью противоионов, что согласуется с результатами работы [2].

Диэлектрическая спектроскопия позволяет исследовать электрохимические свойства растворов хитозана при изменении частоты

внешнего электрического поля. Вследствие локального перераспределения зарядов между аминогруппами и низкомолекулярными ионами полимерные цепи образуют макродиполи. Поляризация последних приводит к значительному изменению диэлектрической проницаемости в диапазоне малых частот. Однако, данная характеристика исследована, в основном, только для пленок хитозана [4].

Целью настоящей работы является исследование диэлектрической проницаемости растворов аспарагината хитозана, полученного в результате реакции солеобразования полимера с *L*-аспарагиновой кислотой (AspA).

В качестве исходных реагентов использовали хитозан (ХТЗ) со средневязкостной молекулярной массой 200 кДа, степенью деацетилирования 82 мольн.%, влажностью 8 мас.% производства ЗАО «Биопрогресс» (г. Щелково) и биотехнологическую AspA (штамм-супер продуцент *E. Coli*) производства ЗАО «Биоамид» (г. Саратов) фармакологической степени чистоты.

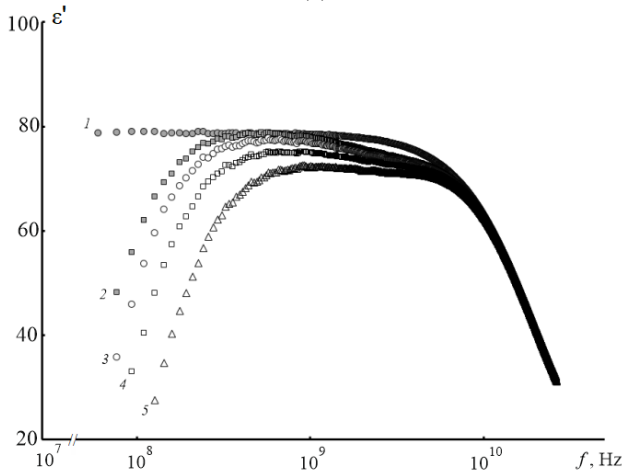
Для получения водных растворов аспарагината хитозана навески ХТЗ и AspA растворяли в дистиллированной воде при перемешивании на магнитной мешалке в течение 2 час при 40°C. Растворы фильтровали с использованием фильтрующей воронки Шотта с порами 160 мкм. Концентрацию полимера варьировали в диапазоне $C_{ХТЗ} = 0.15 - 0.6$ г/дл, концентрация AspA составляла $C_{AspA} = 0.4$ г/дл и оставалась постоянной.

Частотные зависимости действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей комплексной диэлектрической проницаемости измеряли на векторном анализаторе цепей Agilent Microwave Network Analyzer PNA-X N5242A (USA) с использованием коаксиального зонда Agilent 85070E в диапазоне частот $f = 10^7 - 10^{11}$ Hz при 25°C. Тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\sigma$) находили как отношение мнимой части к действительной части диэлектрической проницаемости: $\text{tg}\sigma = \epsilon''/\epsilon'$.

Спектры диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь растворов аспарагината хитозана приведены на рис. 1. В области больших частот ($f > 1.8 \cdot 10^9$ Hz) значения диэлектрической проницаемости растворов полимера, кислоты и воды близки (рис. 1 а). При малых частотах ($f < 1.8 \cdot 10^8$ Hz) значения ϵ' растворов аспарагината хитозана и AspA меньше, чем H_2O и с увеличением концентрации полимера диэлектрическая проницаемость уменьшается. При этом, в отличие от

дисперсии ϵ' воды (кривая 1), характер $\epsilon'(f)$ для растворов кислоты (кривая 2) и полимера (кривые 3-5) идентичен.

(а)



(б)

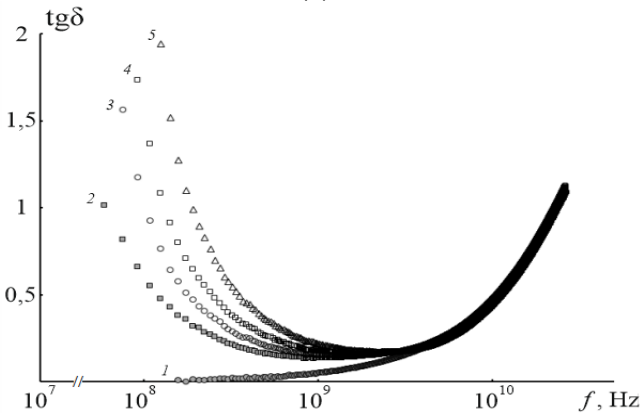


Рис. 1. Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) дистиллированной воды (1), водного раствора AspA с $C_{AspA} = 0.4$ г/дл (2) и водных растворов ХТЗ в AspA с $C_{AspA} = 0.4$ г/дл, $C_{ХТЗ} = 0.15$ (3), 0.3 (4), 0.6 г/дл (5).

Обнаруженный характер зависимости $\varepsilon'(f)$ может быть объяснен разным размером заряженных частиц в растворах аспарагината хитозана, AspA и H_2O , а также отличиями в подвижности частиц в разном диапазоне частот. При больших f скорость перемещения макроиона в электрическом поле существенно ниже, чем ионов диссоциированных молекул кислоты и воды. При малых f макродиполи успевают ориентироваться вдоль электрического поля, что выражается в более низких значениях ε' по сравнению с таковыми для низкомолекулярных ионов.

Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь также подтверждает, что в диапазоне $f < 1.8 \cdot 10^8$ Hz вклад в действительную часть диэлектрической проницаемости вносят не только малые ионы, но и макродиполи (рис. 1 б). Чем меньше частота и больше концентрация аспарагиновокислого хитозана в растворе, тем отношение рассеянной энергии к запасенной (за один период наложения внешнего электрического поля) более высокое. Диэлектрические потери в полимерных растворах больше по сравнению с раствором AspA.

Таким образом, с увеличением концентрации полимера и уменьшением частоты диэлектрическая проницаемость раствора аспарагината хитозана понижается, а диэлектрические потери возрастают. Характер дисперсии $\varepsilon'(f)$ обусловлен существенным различием в подвижности заряженных макрочастиц в зависимости от частоты переменного электрического поля. В диапазоне $f < 1.8 \cdot 10^8$ Hz диэлектрическая проницаемость изменяется в результате поляризация макродиполей, а при $f > 1.8 \cdot 10^9$ Hz их перемещение затруднено большим размером полимерной молекулы. Это подтверждается и тем, что диэлектрические потери в растворе полимера больше как по сравнению с растворами AspA, так и по сравнению с H_2O .

Литература

1. Быкова В.М., Немцев С.В. Сырьевые источники и способы получения хитина и хитозана // Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М.:Изд-во "Наука". 2002. С. 8-24.
2. Бобрешова О.В., Бобылкина О.В., Кулинцов П.И., Бобринская Г.А., Варламов В.П., Немцев С.В. Электропроводность водных растворов низкомолекулярного хитозана // Электрохимия. 2004. Т.40. №7. С.793-797.
3. Сбитнева С.В., Луговицкая Т.Н., Шиповская А.Б. Электропроводность и вязкость растворов аспарагината хитозана // Химия биологически активных веществ: сб. науч. тр. Саратов: Изд-во "Саратовский источник". 2019. С.365-367.
4. Бобрицкая Е.И., Кастро Р.А., Темнов Д.Э. Термоактивационная и диэлектрическая спектроскопия пленок хитозана // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. Вып. 1. С. 193-196.

**Секция
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ПРИКЛАДНАЯ
ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

РАЗРАБОТКА МАКЕТА ГИБРИДНОЙ ПРОТОЧНОЙ РЕДОКС-БАТАРЕИ НА ОСНОВЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ АНТРАХИНОНСУЛЬФОКИСЛОТЫ ФЕРРОЦИАНИДА КАЛИЯ

Воронков Д. Е., Годяева М. В., Казаринов И. А.

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

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

E-mail: voronkoff.matrixx@gmail.com

В настоящее время использование возобновляемых источников энергии, таких как солнечная и ветровая энергии, является устойчивой и экологической безвредной стратегией, уменьшающей мировую зависимость от традиционных ископаемых видов топлива и, таким образом, обеспечивающей восстановление окружающей среды и устойчивое развитие экономики. Проточные редокс батареи в настоящее время признаны многообещающей технологией для крупномасштабного аккумулирования возобновляемой энергии [1, 2].

На сегодняшний день коммерческое распространение получили ванадиевые проточные батареи. Однако у таких батарей есть существенный недостаток – использование дорогостоящего металла в качестве активного компонента редокс-системы. Использование органических активных компонентов и удешевляет производство, и делает его экологически безопаснее и эффективнее. Одним из наиболее перспективных классов органических соединений для использования в проточных батареях являются хиноны, антрахиноны и их производные.

Натриевая соль 9,10-антрахинон-2-сульфоновой кислоты (AQSNa) является одной из наиболее перспективных органических редокс-систем для практического использования её в проточных батареях. Основные её преимущества: исключительная стабильность, быстрая окислительно-восстановительная кинетика, широкая коммерческая доступность [3]. К тому же, она обладает достаточно высокой растворимостью, что позволяет добиться более высоких значений плотностей тока. [3].

Для разработки макета проточной редокс-батареи использовалась система – 0.02 М раствор AQSNa в 1 МКОН (анолит) / 0.4 М раствор $K_4[Fe(CN)_6]$ в 1 МКОН (католит). Напряжение такой редокс-системы составило 0,70 – 0,75 В. В качестве рабочих электродов использовались гладкие графитовые пластины. Анодный и катодный отсеки отделялись друг от друга с помощью

катионообменной мембраны. Окислительно-восстановительная батарея состоит из двух резервуаров для хранения разряженных/заряженных электролитов, трех последовательно соединенных электрохимических ячеек, насосов для перекачки электролитов через систему преобразования энергии (электродный блок) и источника питания. Электролиты в каждом полуэлементе химически запасают энергию в виде растворов и перекачиваются через электродный блок батареи, где происходят электрохимические реакции на инертных электродах.

Первоначальные эксперименты методом циклической вольтамперометрии (рис. 1) подтвердили, что раствор натриевой соли антрахинонсульфокислоты в щелочной среде подвергается обратимому двухэлектронному окислению/восстановлению с четко выраженными анодными и катодными пиками, имеющими небольшое разделение по потенциалу. Среднее значение формального потенциала редокс-процесса антрахинонсульфокислоты составило -0.401 В, а ферроцианида железа -0.395 В (относительно ртутно-оксидно-ртутного электрода) (рис. 2).

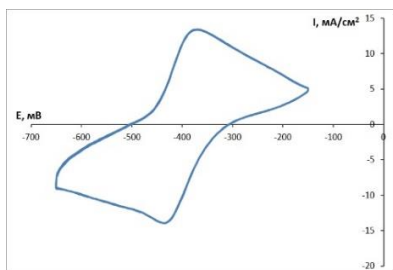


Рис. 1 - Циклические вольтамперограммы раствора 0,02 М антрахинонсульфокислоты натриевой соли в 1 М КОН при скорости развертки $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Потенциалы представлены относительно стандартного водородного электрода (SHE).

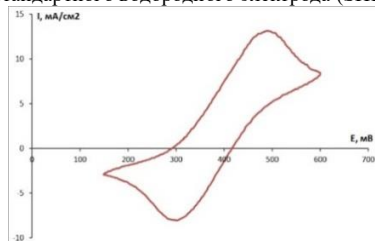


Рис.2 - Циклические вольтамперограммы раствора 0,04 М ферроцианида калия ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) в 1 М КОН при скорости развертки $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Потенциалы представлены относительно стандартного водородного электрода (SHE).

Циклирование макета проточной редокс-батареи проводилось гальваностатическим методом. На рис. 3 приведены зарядная и разрядная кривые: заряд проводился при различных плотностях тока: 25 мА/см², 10 мА/см² и 5 мА/см² в течение 3 часов. Разрядная кривая снималась при плотности тока 5 мА/см². При заряде напряжение быстро увеличивается и выходит почти на постоянное значение. При разряде происходит постепенное уменьшение напряжение и выход кривой на постоянную величину.

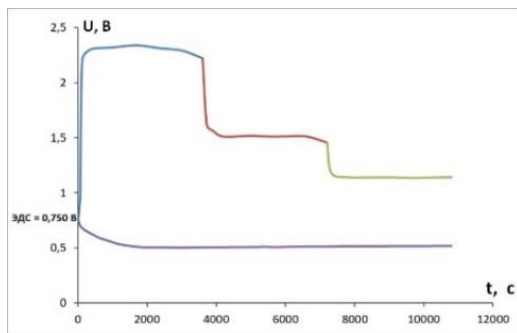


Рис. 3 - Зарядно-разрядные кривые исследуемого макета редокс проточного элемента при различных токах заряда: синяя кривая – 25 мА/см², красная - 10 мА/см², зеленая - 5 мА/см², фиолетовая – 5 мА/см².

Из рис. 3 видно, что напряжение батареи при смене тока быстро стабилизируется и остаётся практически неизменным.

Таким образом, проведенные исследования показали, что проточная редокс-батарея на основе AQSNaи K₄[Fe(CN)₆] имеет высокий потенциал для коммерческого использования и технологической проработки за счёт высокой электрохимической обратимости редокс-системы, экологической безопасности и относительно невысокой стоимости.

Литература

1. V. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon. Science. 2011, 334, 928-935
2. M. Skyllas-Kazacos. CRITICAL REVIEWS in Electrochemical and Solid-State Science and Technology / M. Skyllas-Kazacos, a, M. H. Chakrabarti, S. A. Hajimolana et al. // Journal of the Electrochemical Society. – 2011. – V.158. – P.55-79.
3. B. Hu, J. Luo, M. Hu, B. Yuan, and T. L. Liu, "A pH-Neutral, Metal-Free Aqueous Organic Redox Flow Battery Employing an Ammonium Anthraquinone Anolyte," Angew. Chemie - Int. Ed., vol. 58, no. 46, pp. 16629–16636, Nov. 2019.

ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ЗОЛЕЙ НА РАЗРЯДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА

Гриценко С.Д., Иванова Е.А., Самсонова К.А.

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

410012, г. Саратов ул. Астраханская, 83

E-mail: stas-gricenko@mail.ru

На данный момент нерешенной является такая проблема герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторов, как необратимая сульфатация отрицательной активной массы, что значительно ограничивает срок службы батареи. Актуальным направлением для решения этой проблемы является поиск добавок в активную массу, в частности добавок различных типов углерода. Влияние углерода на отрицательную пластину аккумулятора зависит от количества и типа углерода, от метода его изготовления, площади поверхности и пористости, чистоты.

Целью данного исследования явилось изучение влияния добавок углеродных золей на разрядные характеристики отрицательного электрода свинцово-кислотного аккумулятора.

Объектами исследования служили пористые отрицательные свинцовые электроды с добавками углеродных золей, представленных в таблице 1. Углеродные золи добавлялись в количестве 1,25 мл на один электрод, что в пересчете на сухой углерод составляет 0.0125г на 100г свинцового порошка. Методика изготовления электродов описана в [1].

Таблица 1. Варианты исследуемых золей.

Маркировка углеродных золей	Концентрация углерода, г/л	Вид стабилизатора
Золь_2.5 (ультрадисперсные углеродные нанотрубки УДУНТ)	2.5 (водный раствор)	нафталинсульфонат натрия
Золь_5 (монодисперсные углеродные нанотрубки МДУНТ)	5.0 (водный раствор)	нафталинсульфонат натрия

Гранулометрический анализ показал, что «золь_2.5» имеет бидисперсную структуру: основной средний размер частиц приходится на величину 0.2 мкм, а также присутствуют более крупные частицы, размер

которых составляет 0.4-0.5 мкм. «Золь_5.0» – полидисперсный, и размеры частиц находятся в диапазоне от 0.1 до 0.6 мкм.

Тестирование исследуемых электродов проводилось в свинцово-кислотных ячейках с одним отрицательным и двумя положительными электродами, разделенных между собой абсорбтивно-стеклянными матричными сепараторами (Hollingsworth and Vose, США). Электролитом служил раствор серной кислоты ($d = 1,28 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$). Циклирование ячеек проводилось гальваностатическим способом. Первый заряд проводился трехступенчатым гальваностатическим режимом (1-я ступень – током 200 мА, 2-я ступень – током 100 мА, 3-я ступень – током 20 мА). Далее циклирование тестовых ячеек проводилось в следующем режиме: разряд током 100 мА до напряжения 1.7 В, заряд током 100 мА на 120% от ёмкости разряда.

Данные по коэффициенту использования активной массы отрицательных электродов с добавками углеродных золей в процессе циклирования представлены в таблице 2.

Таблица 2. Зависимость Кисп активной массы от номера цикла.

Тип добавки	К исп., %									
	Номер цикла									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Контрольный вариант	59	60	56	61	61	59	58	59	52	51
Золь_2.5	67	67	66	62	64	62	60	61	53	52
Золь_5	63	65	65	62	61	58	57	53	53	48

Из представленных данных видно, что на первых трех циклах варианты с добавкой углеродного «золя_2.5» и «золя_5» имели более высокие коэффициенты использования активной массы и соответственно более высокие значения емкостей по сравнению с контрольным вариантом. При дальнейшем циклировании активирующее действие углеродного золя сохраняется только при использовании «золя_2.5».

Литература

1. Данилова В. О., Бурашникова М. М., Гриценко С. Д., Самсонов М. А., Казаринов И. А. Влияние добавок углерода с различной структурой к активной массе отрицательной электрода свинцово-кислотного аккумулятора на его разрядные характеристики // Электрохимическая энергетика. 2016. Т. 16, № 1. С. 10–16.
2. Fernandez M. The use of activated carbon and graphite for the development of lead-acid batteries for hybrid vehicle applications / M. Fernández, J. Valenciano, F. Trinidad, N. Muñoz // J. Power Sources. – 2010. – V. 195. – P. 4458–4469.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО КОБАЛЬТОМ ТИТАНАТА КАЛИЯ ДЛЯ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

**Завитаева Д.Д., Доронина А.А., Кондратьева П.Р., Викулова М.А.,
Колоколова Е.В., Гоффман В.Г.**

Саратовский государственный технический университет
имени Гарина Ю.А.

410054, Саратов, ул. Политехническая, 77

E-mail: dasazavitaeva@gmail.com

Синтез и исследование композитов с гиганской диэлектрической проницаемостью для конденсаторов и суперконденсаторов является актуальным направлением химии твердого тела. Настоящая работа посвящена синтезу полититаната калия и его модифицированию солями кобальта и исследованию электрохимических и электрофизических характеристик полученного композита.

Синтез керамических материалов осуществлялся в два этапа. На первом этапе был синтезирован ПТК. Синтез ПТК проводился следующим образом: в алундовый тигель объемом 200 мл помещали материалы-прекурсоры марки ЧДА в соотношении TiO_2 : KOH : KNO_3 = 30масс.% : 30масс.% : 40масс.% общей массой 100 г и 60 мл дистиллированной воды, смесь тщательно перемешивали. Далее полученную смесь в тигле переносили в муфельную печь и нагревали в течение 1 часа до температуры 500 °С и выдерживали в течение 3 часов. Полученный материал остывал в отключённой печи до комнатной температуры. Далее полученный композит промывали дистиллированной водой 7 раз до значения pH раствора, равному 11,5, после чего сушили в сушильном шкафу при температуре 50 °С в течение 5 часов, после этого перетирали в агатовой ступке до порошкообразного состояния.

Второй этап заключался в модифицировании полученного чистого ПТК солью кобальта. Для этого готовили навески CoSO_4 (0,4 г; 0,5 г) и растворяли в 50 мл дистиллированной воды при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Отдельно навеску ПТК (4,6 г; 4,5 г) заливали 100 мл дистиллированной воды и перемешивали на магнитной мешалке, затем вливали раствор соли в стакан с ПТК и перемешивали ещё 3 часа. Полученную смесь промывали 2 раза и сушили в сушильном шкафу при температуре 50 °С. Готовый состав перетирали в агатовой ступке и нагревали в течение 4 часов до температуры 900 °С и при этой температуре отжигали в течение 4 часов. Далее компактировали таблетки

из отожжённого порошка с добавлением 3% крахмала (для связки) на гидравлическом прессе ПРГ при давлении 480 МПа. Повторный отжиг таблеток проводили в муфельной печи при нагревании от комнатной температуры до 1050 °С в течение 1 часа и выдержке при этой температуре в течение 4 часов. Отожжённые таблетки остывали в отключённой печи до комнатной температуры. На полученные таблетки наносили электроды в виде серебряного контактола.

Импедансные исследования проводили на импедансметре Z2000, в интервале частот 0,1Гц – 1МГц.

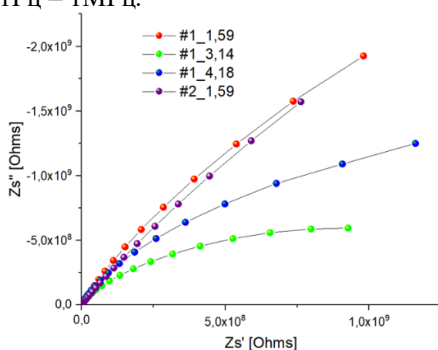


Рисунок 1 – Годографы импеданса в зависимости от концентрации кобальта

При концентрации кобальта 1,5%, образуется композит со структурой голландита в состав которого входит кобальт, годограф импеданса представляется линейным и близким к вертикальной линии, поэтому его можно отнести преимущественно к ёмкостному импедансу. При концентрации 3% и 4%, где количество кобальта более высокое появляются новые фазы, и годографы импеданса представляются дугами, что соответствует параллельной цепочки сопротивления и элемента СРЕ. Поэтому можно предположить, что появляется перенос по постоянному току (рис.1).

При низкой концентрации кобальта тангенс угла потерь минимальный, а при высоких концентрациях он возрастает. Минимальный тангенс (0,1) наблюдается при 1000 Гц.

Образец, который является 100% голландитом кобальта, показывает высокую диэлектрическую проницаемость – 1500, образец с самым высоким содержанием кобальта – низкую диэлектрическую проницаемость равной приблизительно 1100 (рис.2)

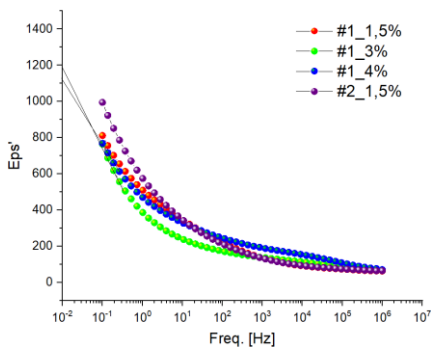


Рисунок 2 - Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты

Графики зависимости проводимости от частоты для композитов с разной концентрации кобальта можно разделить на три области: при низких частотах - область электродной проводимости, при средних - проводимость границы зерен, а при высоких - объема зерен (рис.3). График представляется квазилинейным. Однако при низких частотах наблюдается зависимость проводимости от концентрации кобальта. Низкочастотная проводимость композитов не превышает 10^{-11} – 10^{-10} См/см, что характерно для диэлектриков.

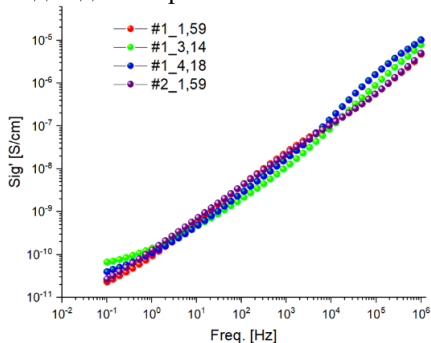


Рисунок 3 - Зависимости проводимости композитов от частоты

По результатам работы можно сделать вывод: полититанат калия модифицированный кобальтом, приготовленный по выше описанной технологии, характеризуется проводимостью при низких частотах порядка 10^{-10} и диэлектрической проницаемостью порядка 1100–1500, и может быть применен в твердотельных конденсаторах.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$

Коржаков А.А., Иванищев А.В., Гамаюнова И.М.

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

На сегодняшний день наиболее эффективными энергозапасующими устройствами являются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). Эти устройства получили широкое распространение в портативной электронике, авиации, космосе, медицине, а совсем недавно их начали применять в гибридных и электрических транспортных средствах, стационарных накопителях энергии. Все это стало возможным, благодаря высокой плотности энергии и низкому саморазряду этого вида аккумуляторов. Именно поэтому изучением свойств и улучшением характеристик литий-ионных аккумуляторов сейчас заняты многие исследовательские группы по всему миру.

Наиболее перспективными катодными материалами ЛИА в настоящее время считаются интеркалируемые литием твердые соединения оксидной и фосфатной природы, среди которых следует отметить композит на основе фторфосфата ванадия(III)-лития (LiVPO_4F).

Этот материал рассматривается как потенциальная альтернатива традиционным материалам на основе смешанных оксидов лития и переходных металлов, в основном из-за его стабильной кристаллической структуры, высокого рабочего напряжения (4.2В), высокой теоретической емкости (156мА·ч/г), отличной термической стабильности и большого рабочего ресурса –1000 и более зарядно-разрядных циклов (около 5 лет эксплуатации аккумулятора).

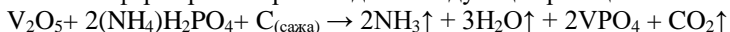
В данной работе изучалось влияние условий синтеза на электрохимические свойства материала для положительного электрода литий-ионного аккумулятора на основе $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$.

Синтез композитного электродного материала на основе $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ нами осуществлён в две ступени:

1-я ступень - синтез полупродукта VPO_4 .

Изначально стехиометрическая смесь прекурсоров подвергалась механохимической активации на планетарной мельнице-активаторе АГО-2 («Новиц», Россия).

Далее в атмосфере аргона происходила следующая реакция:

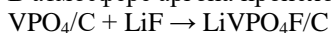


Поскольку фосфатная группировка обладает плохой электропроводностью, необходимо было вносить в смесь реактивов на первой стадии избыток углерода. Часть его (соответственно стехиометрии реакции) уходила на восстановление ванадия (V), а остаток обеспечивал улучшение проводимости.

2-я ступень – синтез конечного продукта.

Ранее анализ электрохимических результатов композита свидетельствовал о том, что в синтезированных материалах присутствует определенное количество $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в качестве побочного продукта, как будто фторида лития не хватает для получения целевого продукта, возможно часть LiF испаряется в процессе синтеза. Именно поэтому были синтезированы образцы с избыточным количеством фторида лития по сравнению со стехиометрической реакцией (1:1; 1:1.2, 1:1.4, 1:1.6, 1:1.8, 1:2), содержание углерода в конечном продукте 4мас. %.

В атмосфере аргона происходила следующая реакция:



Стехиометрическая смесь также подвергалась механохимической активации.

Все изготовленные электродные материалы были подвергнуты электрохимическому тестированию с целью выявления оптимальных параметров синтеза.

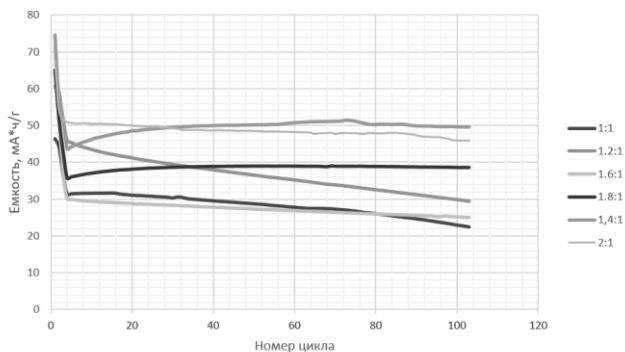


Рисунок 1 - зависимость циклируемой ёмкости от номера цикла для образцов с разным соотношением LiF:VPO₄

Установлено, что увеличение содержания фтора в конечном продукте (2:1) приводит к увеличению электрохимических показателей в ходе тестирования, а также к изменению формы зарядно-разрядных кривых – отсутствие плато, которое характерно для побочной реакции синтеза.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 20-03-00381).

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ КАТОДА МИКРОБНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

Мещерякова М.О., Дронникова К.С., Казаринов И.А.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, Россия, Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: mmo24@mail.ru

Увеличение роста экономики и социальное развитие ведут к большому разрыву между энергетическими потребностями и наличием ископаемых видов топлива. Современные способы получения энергии не являются устойчивыми, и опасения по поводу изменения климата и глобального потепления требуют разработки новых методов производства энергии с использованием возобновляемых источников. Микробные топливные элементы (МТЭ), в которых микроорганизмы вырабатывают электроэнергию, окисляя органические вещества, содержащиеся в сточных водах, представляют собой новую и многообещающую альтернативу для получения энергии.

При разработке микробных топливных элементов большой проблемой является создание эффективных катодов[1]. Работа катода существенно влияет на генерацию электричества в МТЭ. Кислород является наиболее подходящим электронным акцептором для данных систем, благодаря его высокому редокс-потенциалу, низкой стоимости, доступности, устойчивости и отсутствию химических отходов (вода является единственным конечным продуктом).

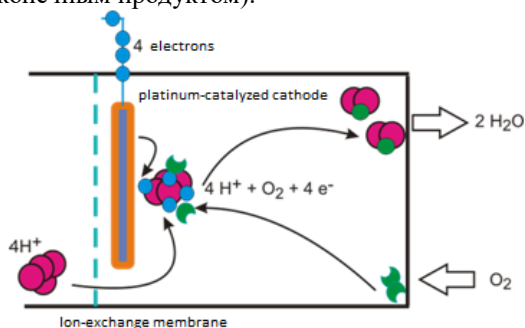


Рис. 1. Схема катода для биотопливного элемента на основе кислородного электрода.

Однако низкая скорость восстановления кислорода на поверхности графитовых электродов является одним из лимитирующих факторов для оптимальной работы МТЭ. Платина является наиболее часто используемым катодным катализатором реакции восстановления кислорода; однако высокая стоимость не позволяет использовать ее в коммерческих приложениях МТЭ. Проводятся разработки катализаторов для катодов, с малым содержанием платины либо совсем исключающее ее наличие, чтобы снизить стоимость катализатора для катода МТЭ.

Нами были протестированы два типа электрокатализаторов на основе Pt-Ni и MnO_2 .

Каталитический компонент, графит (НСУ) в качестве проводящего материала и PVDF в качестве связующего были смешаны в массовом соотношении 65:20:15 в 1 мл растворителя N-метил-2-пирролидона. После диспергирования смеси с помощью ультразвука в течение 30 минут, суспензию экстрагировали и нанесли на поверхность графита, а затем сушили при $110^\circ C$ на воздухе в течение 1 часа для удаления растворителя.

Замена чистой платины ее сплавами с переходными металлами является эффективной стратегией для решения таких проблем, как высокая стоимость платины и ее быстрая деградация в процессе работы ТЭ [2]. Pt-Ni/C катализатор готовили посредством химического восстановления прекурсоров металлов из углеродной суспензии на основе их растворов так, чтобы молярное соотношение Pt :Ni равнялось 3:1, следуя методике [2].

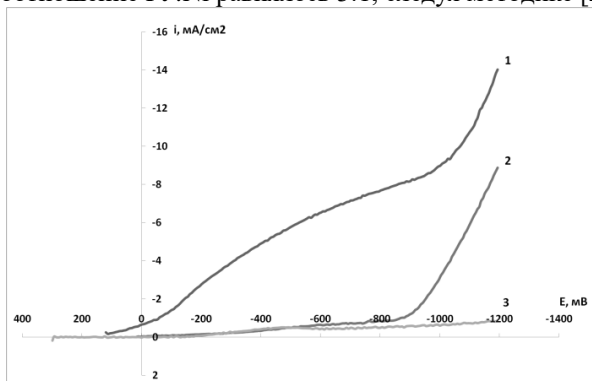


Рис. 2. Вольтамперные кривые процесса катодного восстановления кислорода на графитовом электроде в 0,2М растворе NaCl, снятые при скорости развертки потенциала 1 мВ/сек: 1 – в присутствии электрокатализатора Pt/Ni-C, в электролите насыщенном воздухом; 2 - в присутствии электрокатализатора Pt/Ni-C, в электролите насыщенном аргонном; 3 - в отсутствии электрокатализатора, в электролите насыщенном воздухом.

Диоксид марганца является эффективным материалом для катализаторов МТЭ из-за его низкой стоимости, нетоксичности и экологичности, высокой химической стабильности и каталитической активности. Учитывая успешную замену MnO_2 на Pt во многих электрохимических приложениях, диоксид марганца может действовать как альтернативный катализатор Pt для окислительно-восстановительных реакций в МТЭ с воздушным катодом[3].

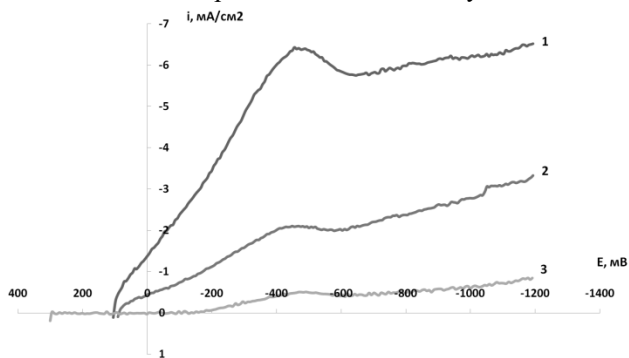


Рис. 3. Вольтамперные кривые процесса катодного восстановления кислорода на графитовом электроде в 0,2М растворе NaCl, снятые при скорости развертки потенциала 1 мВ/сек: 1 – в присутствии электрокатализатора MnO_2 , в электролите насыщенном воздухом; 2 - в присутствии электрокатализатора MnO_2 , в электролите насыщенном аргонem; 3 - в отсутствии электрокатализатора, в электролите насыщенном воздухом.

Сравнение катодных поляризационных кривых, представленных на рис. 2 и 3 показало, что каталитический эффект Pt/Ni-Си MnO_2 сопоставим, значения токов восстановления кислорода воздуха, полученные в наших опытах, приблизительно совпадают. Это дает возможность использования диоксида магния в качестве электрокатализатора для катодного восстановления кислорода воздуха при разработке МТЭ для конверсии сточных вод, содержащих органические вещества.

Литература

1. Kazarinov I. A., Meshcheryakova M. O., Sverchkova L. V., Olishevich V. V., Sevostyanov V. P. Modelling of the Wastewater Treatment Process Using Microbial Bioelectrochemical Technologies. *Electrochemical Energetics*, 2018, vol. 18, no. 4, pp. 199– 210 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-4-199-210>
2. Гутерман В.Е., Пустовая Л.Е., Гутерман А.В., Высочина Л.Л. Боргидридный синтез Pt_x-Ni-электрокатализаторов и исследования их активности в реакции электровосстановления кислорода. *Электрохимия*, 2007. Т.43. №9. С.1147-1152 .
3. Zhang L., Liu C., Zhuang L., Li W., Zhou S., Zhang J. Manganese dioxide as an alternative cathodic catalyst to platinum in microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics*. 2009. Vol.24, pp.2825-2829.

ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СУПЕРИОННОГО ПРОВОДНИКА RbAg_4I_5

Шустиков М.А., Макарова А.Д., Батина Е.А.,
Гороховский А.В., Гоффман В.Г

Саратовский государственный технический университет
имени Гарина Ю.А.

410054, Саратов, ул. Политехническая, 77

E-mail: Socrel123475@yandex.ru

В последнее время вновь проявился интерес к суперионному проводнику RbAg_4I_5 (ТЭЛ), количество цитирований по тематике синтеза и исследования электрофизических и электрохимических характеристик в системе Web of Science возросло в разы. С 2018 года вплоть до текущего 2021, количество цитирований превышает все прошлые годы в разы. Такая активность связана с тем, что развивается тонкопленочная технология и RbAg_4I_5 используется в микроколичествах, тем самым нивелируя высокую стоимость рубидия и серебра. Соединение RbAg_4I_5 обладает аномально высокой ионной проводимостью, низкой электронной составляющей и сравнительно хорошей устойчивостью [1].

Основной целью данной работы является более глубокое изучение свойств монокристаллического и поликристаллического ТЭЛ, также изучение образцов ТЭЛ, претерпевших условия длительного хранения при температурах от нуля до $+40$ °С, но в герметично закрытых стеклянных бюксах.

В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны образцы твердого электролита RbAg_4I_5 как в виде таблеток из поликристаллического ТЭЛ, так и в виде монокристаллов, хранившихся в закрытых стеклянных бюксах в сухой атмосфере около 40 лет. На рис.1 представлен годограф импеданса, полученный при исследовании компактированных образцов в виде таблеток толщиной 0,215 мм и площадью 0.99 см². Таблетки готовились из перетертых в агатовой ступке монокристаллов RbAg_4I_5 , которые были выращены из раствора в ацетоне по методике, изложенной в работе [2].

В первом случае, электроды представляли собой серебряную фольгу припрессованную к торцам монокристалла. Учитывая, что в RbAg_4I_5 подвижными ионами являются ионы серебра, то электроды являлись обратимыми. Годограф импеданса представляет собой дугу большого радиуса. Экстраполяция дуги до пересечения ее с осью реальных сопротивлений при стремлении частоты в бесконечность позволяет

определить объемное сопротивление, которое равно 7,9 Ом. Учитывая отношение S/l исследуемого монокристалла, получаем значение удельной ионной проводимости, которое равно 0,28 См/см, что хорошо согласуется со значениями, полученными в работах [3]. Для расчета элементов эквивалентной схемы была применена программа Zview. Эквивалентная схема соответствовала адсорбционной модели двойного слоя Графова-Укше [4]. Результаты расчетов представлены в таблице.

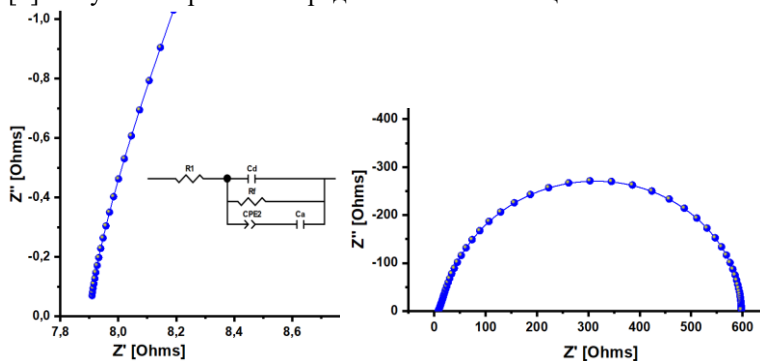


Рисунок 1 – Годографы импеданса и эквивалентная схема.

Таблица. Параметры эквивалентной схемы, полученные при помощи Zview

R_0	7.994
C_d	2.4174E-6
R_f	615
CPE2-T	0.00070589
CPE2-P	0.5
C_a	1.0004E-5

Полный годограф импеданса, при расширении частотного диапазона в программе Zview, представлен на рисунке 2. На графике низкочастотный конец дуги отсекает на оси реальных сопротивлений Фарадеевское сопротивление, которое равно 615 Ом.

Частотная зависимость удельной ионной проводимости представлена на рисунке 2. На высоких частотах проводимость соответствует объемной ионной проводимости и совпадает с значением 0,28 См/см. На низких частотах проводимость соответствует Фарадеевской проводимости согласно модели АРДС и равно $3 \cdot 10^{-3}$ См/см, что хорошо согласуется с Фарадеевским сопротивлением R_f .

Диэлектрическая проницаемость показывает гигантские значения, доходящие на низких частотах до 10^{10} (рис. 2). Такой эффект можно объяснить релаксацией ионов серебра в каналах проводимости, которые в

RbAg_4I_5 имеются во всех трех направлениях. Интересно будет в дальнейшем посмотреть диэлектрическую проницаемость не только в направлениях типа [100], [010] и [001], но и в направлении [111].

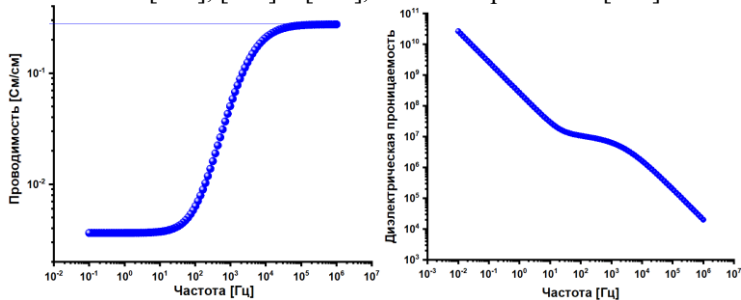


Рисунок 2 – Частотные зависимости удельной проводимости и диэлектрической проницаемости

Также измерения были проведены на таблетках изготовленных из поликристаллического RbAg_4I_5 (рис.3).

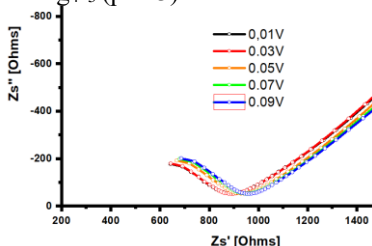


Рисунок 3 – Годограф импеданса поликристаллического образца с блокированными электродами

Экстраполяция дугой на бесконечно большую частоту, позволяет определить объемное сопротивление, которое равно приблизительно 250 Ом. Проводимость поликристаллического образца на порядок отличается от проводимости монокристалла.

Литература

1. Bolla C., Taralunga G., Borbely Keri A., Bobos L. D., Avram S., Oniciu L. Batteries with RbAg_4I_5 solid electrolyte // Proceedings of the Symposium on Batteries for Portable Applications and Electric Vehicles. – 1997 – Т. 97, № 18 – С. 518-522.
2. Mishchenko A. V., Ivanovshits A. K., Goffman V. G., Borovkov V. S. GROWTH AND PROPERTIES OF SINGLE-CRYSTALS OF SOLID ELECTROLYTE RBAG_4I_5 .1 // Soviet Electrochemistry. – 1975 – Т. 11, № 2 – С. 314-316.
3. Popov A., Ivanov I., Bahnev A. AN ELECTROLYTIC CELL PREPARED FROM RBAG_4I_5 CRYSTALS // Solid State Ionics. – 1992 – Т. 58, № 1-2. – С. 1-2.
4. Goffman V. G., Mikhailova A. M., Toporov D. V., Telegina O. S. Diffusion processes in silver-conducting solid electrolyte in terms of the Grafov-Ukshe model of adsorption relaxation of double layer // Russian Journal of Electrochemistry. – 2007 – Т. 43, № 6 – С. 625-632.

Секция
КОМПЬЮТЕРНАЯ ХИМИЯ. СТРУКТУРА
И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

ВЗАИМОСВЯЗЬ ТОКСИЧНОСТИ НИТРИЛОВ СО СТРОЕНИЕМ ИХ МОЛЕКУЛ

Белоедов Г.Д., Панкратов А.Н.

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

Нитрилы $RC\equiv N$ используются в качестве растворителей, инициаторов радикально-цепной полимеризации, сырья для получения мономеров, лекарственных средств, пестицидов, пластификаторов. Широко применяются в реакции Дж. Риттера как нуклеофильные реагенты [1].

Наибольшее значение имеют ацетонитрил $CH_3C\equiv N$ (диполярный апротонный растворитель, в том числе при выделении 1,3-бутадиена $CH_2=CH-CH=CH_2$ из смеси с бутенами C_4H_8), акрилонитрил $CH_2=CH-C\equiv N$ (мономер для получения синтетического волокна), адиподинитрил $N\equiv C(CH_2)_4C\equiv N$ (сырьё для синтеза гексаметилендиамина $H_2N(CH_2)_6NH_2$, капролактама, адипиновой кислоты $HOOC(CH_2)_4COOH$), бензонитрил $C_6H_5C\equiv N$ (сырьё в производстве гуанамино-формальдегидных смол, азеотропный агент при разделении смеси нафталина с алкилнафталинами, растворитель хлорированных каучуков, нитратов и ацетатов целлюлозы) [1].

Имея важные аспекты применения, нитрилы в то же время ядовиты для человека вследствие нарушения действия цитохромоксидазы и угнетения функции переноса кислорода из крови к клеткам. Токсическое действие проявляется как при вдыхании паров нитрилов, так и при попадании в организм через кожу или желудочно-кишечный тракт [1]. Акрилонитрил $CH_2=CH-C\equiv N$ – вещество второго, ацетонитрил $CH_3C\equiv N$ – третьего класса опасности [2, 3].

Для направленного конструирования (молекулярного дизайна) нитрилов с оптимальным сочетанием полезных и токсических свойств необходимо нахождение взаимосвязи токсичности нитрилов со строением их молекул, что и явилось целью настоящей работы.

Для 25 нитрилов нами рассчитаны ван-дер-ваальсова поверхность (S) (с помощью приближённого подхода и Grid-метода) и объём (V) молекул, а также рефракция (R), поляризуемость (α) и индекс липофильности

(гидрофобности) ($\lg P$) (P – коэффициент распределения в системе 1-октанол (*n*-октанол) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ (*n*- $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$) – вода).

При этом ван-дер-ваальсову поверхность S и объём V вычисляли на основе геометрии молекул, оптимизированной полуэмпирическим методом РМЗ.

Квантовохимические расчёты пространственной, электронной структуры, дипольного момента (μ), радиуса полости Л. Онзагера (a_0) и молярного объёма (V_m) проводили на уровне теории B3LYP/6-311++G(3df,3pd) с привлечением НВО-анализа.

Объектами исследования служили ацетонитрил, пропионитрил, бутиронитрил, изобутиронитрил, фенилацетонитрил, малондинитрил, 2-хлорбензальмалондинитрил, суццинодинитрил, тетраметилсуццинодинитрил, адиподинитрил, гидроксиацетонитрил, *D*-лактонитрил, 2-гидрокси-2-метилпропионитрил, 3-гидроксипропионитрил, *D*-гидроксифенилацетонитрил, *N*-цианометилморфолин, хлорацетонитрил, акрилонитрил, 2-метилакрилонитрил, метил-2-цианакрилат, этил-2-цианакрилат, бензонитрил, фталодинитрил, изофталодинитрил, терефталодинитрил.

Для нахождения корреляций токсичности со структурными дескрипторами были отобраны 8 соединений, для которых известна величина LD_{50} – средняя концентрация вещества, вызывающая гибель половины от испытываемой группы животных одного вида при одинаковом пути поступления токсиканта в организм.

Токсичность алкилмононитрилов возрастает в ряду ацетонитрил $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$ – пропионитрил $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ – бутиронитрил $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$, то есть с увеличением относительной молекулярной массы (M_r), размера молекул (S , V , a_0 , V_m), рефракции (R), поляризуемости (α) и индекса липофильности (гидрофобности) ($\lg P$). Это может быть связано с тем, что более крупные и гидрофобные молекулы сильнее нарушают структуру воды [4], легче проходят через липофильные биологические мембраны и могут накапливаться в жировых тканях.

В то же время молекулы *D*-лактонитрила $D\text{-CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{N}$ и малондинитрила $\text{N}\equiv\text{CCH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ – особенно ядовитых в ряду изученных на этот предмет соединений – наиболее гидрофильны, причём малондинитрил имеет самый низкий по абсолютной величине отрицательный натуральный заряд на атоме азота. Для иллюстрации представим натуральный заряд на атомах молекул малондинитрила и для сравнения – молекул ацетонитрила и *D*-лактонитрила (рисунки 1-3).

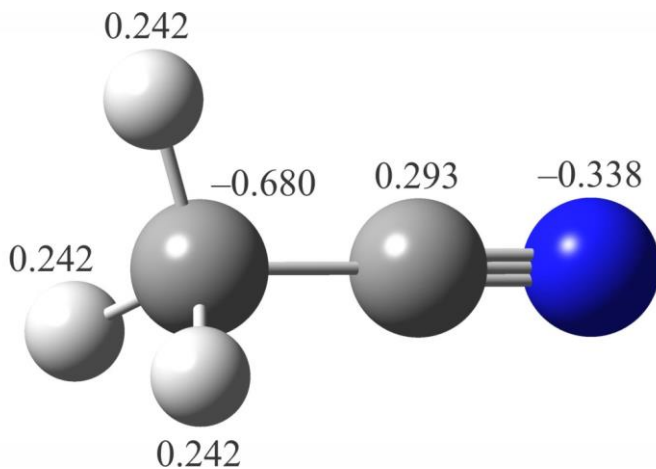


Рисунок 1. Naturalный заряд на атомах молекулы ацетонитрила

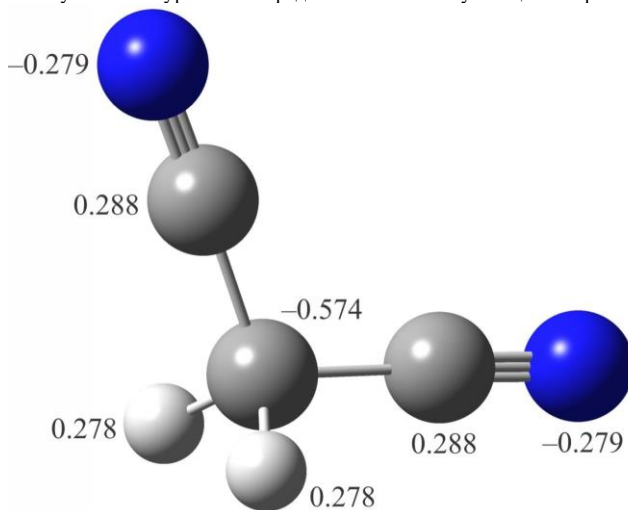


Рисунок 2. Naturalный заряд на атомах молекулы малондинитрила

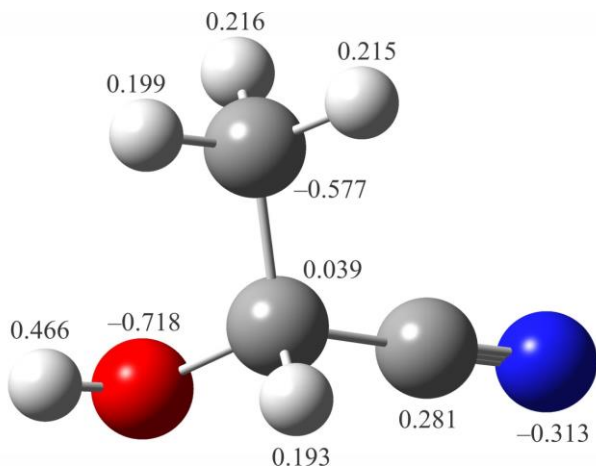


Рисунок 3. Натуральный заряд на атоме молекулы *D*-лактонитрила

Сказанное может приводить к тому, что, с одной стороны, *D*-лактонитрил и малонодинитрил будут хорошо растворяться в гидрофильной среде организма человека, и, с другой стороны, малонодинитрил не окажется подвержен приводящей к менее токсичным продуктам реакции кислотного гидролиза, первоначальной стадией которого является протонирование по атому азота.

Вероятно, оба названных фактора определяют наиболее высокую токсичность *D*-лактонитрила $D\text{-CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{N}$ и малонодинитрила $\text{N}\equiv\text{CCH}_2\text{C}\equiv\text{N}$.

Корреляции токсичности нитрилов с другими рассчитанными индексами отсутствуют.

Литература

1. Нитрилы // Википедия, Свободная энциклопедия. [Электронный ресурс]. URL: <http://ru.wikipedia.org/wiki/Нитрилы>.
2. Седнев В.А., Воронов С.П., Лысенко И.А., Кошечкина Е.П., Савченко Н.А., Седых Н.И. Организация защиты населения и территорий от чрезвычайных ситуаций. М.: Академия ГПС МЧС России, 2014. 229 с.
3. Панкратов А.Н., Учайева И.М. Реакции окисления-восстановления в окружающей среде. М.: Изд-во «Перо», 1920. 256 с.
4. Фазлутдинов К.К. Вода. Строение молекулы и структура воды в жидком, твердом и газообразном виде // НИИ Электрохимия. Завод гальванических покрытий и металлообработки. Екатеринбург. [Электронный ресурс]. URL: https://zctc.ru/sections/struktura_vodi.

РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ГОМОЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ ЦИАНИД-АНИОНА

Белоедов Г.Д., Панкратов А.Н.

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

Синильная (циановодородная, гидроциановая) кислота (цианид водорода, циановодород, метаннитрил, формонитрил, АС) $\text{HC}\equiv\text{N}$ – отравляющее вещество общедовитого действия [1, 2], соединение второго класса опасности [1-3].

Синильная кислота $\text{HC}\equiv\text{N}$ является веществом, вызывающим кислородное голодание тканевого типа. При этом наблюдается высокое содержание кислорода O_2 как в артериальной, так и в венозной крови, и уменьшение таким образом артерио-венозной разницы, резкое понижение потребления кислорода тканями с уменьшением образования в них оксида углерода(IV) (диоксид углерода, углекислота) CO_2 . Синильная кислота и её соли, растворённые в крови, достигают тканей, где вступают во взаимодействие с железом(III) фермента цитохромоксидазы. Соединившись с цианид-анионом CN^- , цитохромоксидаза теряет способность переносить электроны на молекулярный кислород O_2 . Вследствие выхода из строя конечного звена окисления блокируется вся дыхательная цепь (разобщение окисления и фосфорилирования), нарушается усвоение кислорода, дыхание на клеточном уровне и развивается тканевая гипоксия. С артериальной кровью кислород доставляется к тканям в достаточном количестве, но не усваивается ими и переходит в неизменённом виде в венозное русло. Одновременно нарушаются процессы образования макроэргов, необходимых для нормальной деятельности различных органов и систем. Активизируется гликолиз, то есть обмен с аэробного перестраивается на анаэробный. Также подавляется активность и других ферментов – каталазы, пероксидазы, лактатдегидрогеназы [4].

Реакция окислительной димеризации (окислительного сочетания) циановодородной кислоты и цианид-аниона CN^- , возникающего в результате её депротонирования, является гомолитической и протекает через образование интермедиата – цианорадикала $\cdot\text{C}\equiv\text{N}$.

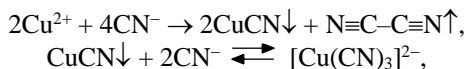
Ранее [5, 6] было показано, что региоселективность реакций гомолитического (радикального) окислительного и восстановительного сочетания (димеризации) органических соединений различных классов управляется спиновой плотностью на атомах в реакционных интермедиатах (электронейтральных радикалах, катион-радикалах, анион-радикалах), рассчитанной *ab initio*, DFT, HMDFT и полуэмпирическими методами квантовой химии.

Цель настоящей работы – квантовохимическая трактовка реакции гомолитической окислительной димеризации цианорадикала.

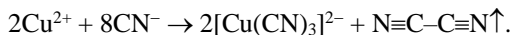
Квантовохимические расчёты электронной структуры проводили гибридным методом теории функционала плотности (DFT). В рамках SCF использован гибридный функционал B3LYP, сочетающий трёхпараметровый обменный функционал А.Д. Бекке и корреляционный функционал К. Ли – У. Янга – Р.Дж. Парра. Расчёты осуществляли с использованием критерия сходимости «tight».

В цианорадикале $\cdot\text{C}\equiv\text{N}$ по данным нашего расчёта на уровне теории UB3LYP/6-311++G(3df,3pd) значения спиновой плотности на атомах углерода и азота равны соответственно 0.889 и 0.111; при этом полный спин (S^2) после аннигиляции равен 0.7501, что совпадает с величиной $S^2 = 0.75$ для чистого дублетного состояния, характерного для радикальных частиц с одним неспаренным электроном [7, 8].

Наши результаты по распределению спиновой плотности в цианорадикале $\cdot\text{C}\equiv\text{N}$ естественным образом объясняют возникновение дициана $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ при окислении цианид-аниона CN^- [9], включающем промежуточное формирование этого радикала, например (с последующим комплексобразованием):



или суммарно:



Такому протеканию процесса окислительной димеризации аниона CN^- способствует также более высокая устойчивость дициана $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ по сравнению с гипотетическими продуктами C,N- и N,N-сочетания, включающими нестабильный фрагмент $\equiv\text{N}^+$.

Приведённые выше химические реакции используются для маскирования иона меди(II) при аналитическом определении других ионов, для изменения окислительно-восстановительного потенциала редокс-пары $\text{Cu(II)/Cu}\downarrow$ при раздельном электролитическом и полярографическом определении меди и других металлов, и др.

Литература

1. Белов С.В. Безопасность жизнедеятельности и защита окружающей среды (техносферная безопасность): Учебник для академического бакалавриата. М.: Изд-во Юрайт, 2016. 702 с. (Серия: Бакалавр. Академический курс).
2. Седнев В.А., Воронов С.П., Лысенко И.А., Кошечкина Е.П., Савченко Н.А., Седых Н.И. Организация защиты населения и территорий от чрезвычайных ситуаций. М.: Академия ГПС МЧС России, 2014. 229 с.
3. Панкратов А.Н., Учайева И.М. Реакции окисления-восстановления в окружающей среде. М.: Изд-во «Перо», 1920. 256 с.
4. Синильная кислота // Википедия, Свободная энциклопедия. [Электронный ресурс]. URL: http://ru.wikipedia.org/wiki/Синильная_кислота.
5. Pankratov A.N. Trends in spin density distribution in radical intermediates in connection with homolytic coupling directions of organic compounds // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 1994. Vol. 315, Iss. 1. P. 179-186. DOI: 10.1016/0166-1280(94)03779-K
6. Pankratov A.N., Stepanov A.N. Oxidation and Homolytic Coupling Regioselectivity of Carbazole in Acidic Media // Croatica Chem. Acta. 1997. Vol. 70. No. 2. P. 585-598.
7. Ермаков А.И. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Изд-во Юрайт; ИД Юрайт, 2010. 555 с.
8. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твёрдые тела. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 496 с. (Учебник для высшей школы).
9. Голуб А.М., Кёлер Х., Скопенко В.В., Боланд Х., Лишко Т.П., Самойленко В.М., Цинцадзе Г.В. Химия псевдогалогенидов / Под ред. А.М. Голуба, Х. Кёлера, В.В. Скопенко; Пер. с нем. Киев: Вища школа, 1981. 360 с.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТАТИНОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ДЕСКРИПТОРАМИ

Краюшкина Е.В., Панкратов А.Н.

Саратовский национальный исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского,
410012 Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: katya.krayushkina2000@mail.ru

Статины – препараты для лечения сердечно-сосудистых заболеваний, снижения в организме человека уровня холестерина липопротеинов низкой плотности [1, 2].

Хроматографическое разделение, идентификация и количественное определение статинов в различных объектах – актуальная научная задача.

Цель настоящей работы – установление взаимосвязи хроматографических характеристик статинов с молекулярными дескрипторами.

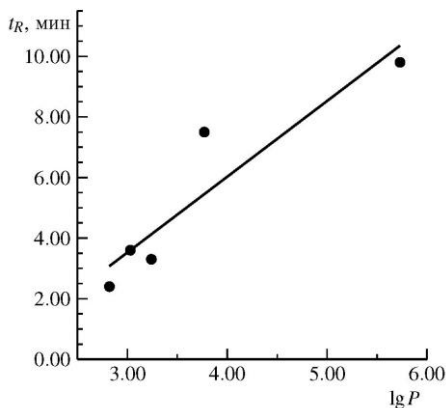
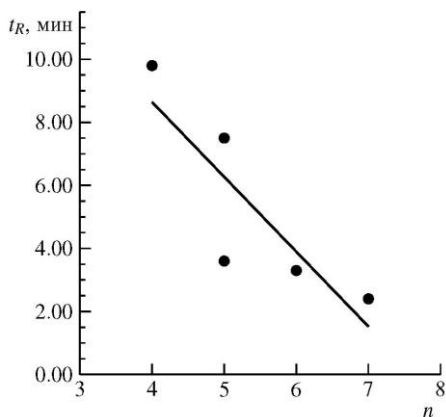
Объекты исследования – церивастатин (**1**), ловастатин (**2**), симвастатин (**3**), правастатин (**4**), аторвастатин (**5**), флувастатин (**6**), питавастатин (**7**) и розувастатин (**8**). Соединения систематизированы и пронумерованы в последовательности от карбоциклических соединений (рядов бензола и октагидронафталина) к гетероциклическим, в порядке приконденсирования карбокольца к пятичленному гетероциклу, перехода от пятизвенных гетероциклов к шестизвенным, увеличения числа гетероатомов в цикле.

Что касается дескрипторов, для молекул **1-8** по атомно-связево-аддитивным схемам нами вычислены ван-дер-ваальсова поверхность (S) (с помощью приближённого подхода и Grid-метода) и объём (V) молекул, а также рефракция (R), поляризуемость (α) и индекс липофильности (гидрофобности) ($\lg P$, где P – коэффициент распределения в системе 1-октанол (n -октанол) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ ($n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$) – вода). На уровне теории ВЗЛУР/6-311++G(2df,2p) рассчитаны пространственная и электронная структура молекул **1-8**, дипольный момент (μ), молярный объём (V_m) и радиус (a_0) сферической полости, занимаемой молекулой растворённого вещества в континууме растворителя.

Вещества **1**, **4** и **6** хранятся в виде натриевых, **5** и **8** – в виде кальциевых солей; рассчитаны все молекулы **1-8** в Н-форме.

Нами показано, что время удерживания (t_R) статинов (по данным работы [3]) зависит от дескрипторов структуры.

Так, время удерживания (t_R) пяти статинов, измеренное методом обращённо-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) (колонка Symmetry C18), антибатно связано с числом (n) гетероатомов N, O, F, гидрофилизирующих молекулы, и симбатно – с индексом липофильности (гидрофобности) ($\lg P$), в обоих случаях с тенденцией к линейности.



Естественно, что чем выше гидрофобность молекулы, тем сильнее соединение удерживается неполярной обращённой неподвижной (стационарной) фазой.

Определённое методом газовой хроматографии (ГХ) для трёх статинов время удерживания на неполярной колонке HP-1 (100 % полидиметилсилоксана) изменяется симбатно (линейно или близко к линейности) с относительной молекулярной массой (M_r), размером молекул (S , \sqrt{S} , V , $\sqrt[3]{V}$, a_0 , V_m , $\sqrt[3]{V_m}$), рефракцией (R , $\sqrt[3]{R}$), поляризуемостью (α , $\sqrt[3]{\alpha}$).

Для числа точек, равного трём, отличие коэффициента корреляции К. Пирсона r от нуля значимо только в том случае, когда он строго равен единице. Но даже такое сильное условие соблюдается для корреляций t_R vs S (прибл.) и t_R vs R , характеризующихся также значением величины достоверности линейной аппроксимации $R^2 = 1.000$. Для зависимостей t_R vs \sqrt{S} (прибл.), t_R vs $\sqrt[3]{R}$, t_R vs α и t_R vs $\sqrt[3]{\alpha}$ имеем $r = 0.9999$. Сказанное подчёркивает то, что найденные взаимосвязи носят не случайный характер.

Для будущих представительных выборок с экспериментальными данными для бóльшего числа соединений следует ожидать аналогичных количественных взаимосвязей, имеющих предсказательную силу в отношении условий хроматографирования статинов и даже пригодных для направленного конструирования (молекулярного дизайна) новых статинов с заданными характеристиками удерживания.

Литература

1. Статины // Википедия, Свободная энциклопедия. [Электронный ресурс]. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Статины>.
2. Statins. Overview // Cookies on the NHS website. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.nhs.uk/conditions/statins/>.
3. Kublin E., Malanowicz E., Kaczmarska-Graczyk B., Mazurek A.P. Development of Chromatographic Method for Determination of Drugs Reducing Cholesterol Level // Acta Poloniae Pharmaceutica – Drug Research. 2012. Vol. 69, No. 1. P. 139-143.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕРРОЦЕНА С РАДИКАЛАМИ РОСТА АЛЛИЛХЛОРИДА

Смирнов А.В., Диняхметова Д.Р.

Уфимский Институт химии – обособленное структурное
подразделение Федерального государственного бюджетного научного
учреждения Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук (УФИХ УФИЦ РАН)
450054, г. Уфа, проспект Октября, 71
E-mail: SmirnovAV053@yandex.ru

Получение полимеров с заданными характеристиками являлось и остается важной задачей химии высокомолекулярных соединений. Для решения этой задачи необходимо создать и разработать способы управления синтезом макромолекул, поэтому проблема контролируемой радикальной полимеризации является актуальной. В данном направлении перспективна координационно-радикальная полимеризация (КРП) с участием металлоорганических комплексных соединений, позволяющих проводить радикальную полимеризацию (РП) в контролируемом режиме. Использование иницирующих систем, включающих совместно с радикальным инициатором ферроцен, при полимеризации стирола и метилметакрилата, является одним из самых изученных процессов КРП в присутствии металлоценов (МЦ). Однако использование МЦ в РП аллильных мономеров приводит к ценным аллильным полимерам, которые трудно получить при обычной РП. Поэтому применение МЦ в РП аллильных мономеров является более перспективным, чем в РП виниловых. Тем не менее, механизм КРП аллильных мономеров в присутствии МЦ малоизучен, а экспериментальное исследование таких сложных процессов с участием лабильных частиц крайне затруднительно. Вследствие этого целесообразно применение современных методов квантовохимического моделирования для изучения взаимодействия МЦ (ферроцена) с компонентами полимеризационной смеси.

Известно [1], что за счет взаимодействия свободных радикалов роста виниловых мономеров с МЦ образуются комплексно-связанные радикалы, из которых образуются активные центры КРП. В данной работе мы

провели квантовохимическое моделирование взаимодействия радикалов роста аллилхлорида (далее R) с ферроценом в программе Priroda 09 методом PBE/3 ζ .

Радикал роста аллилхлорида не способен присоединиться к ферроцену по атому Fe, но присоединяется к цикlopentadiенильному (Cp) кольцу ферроцена с $\Delta H^\circ = -27.2$ кДж/моль, $\Delta H^\ddagger = 35.3$ кДж/моль, с образованием интермедиата **1** (строение показано на схеме 1), спиновая плотность которого практически полностью сосредоточена на атоме Fe и составляет 0.98 а.е.

Известно [2], что присоединение R к таким интермедиатам протекает по трем направлениям: 1) к атому углерода Cp кольца, к которому уже присоединен радикал (Cp-R₁); 2) к атому C свободного Cp кольца; 3) координация по атому Fe. Аналогично было проанализировано присоединение второго радикала роста AX (R₂) к интермедиату **1**.

При присоединении R₂ по атомам 3 и 4 Cp-R₁ атом H отрывается от атома углерода Cp кольца, к которому присоединяется второй радикал (реакция I), или от атома 1 (реакция II), и координируется по атому Fe (схема 1). Присоединение R₂ по атомам 2 и 5 приводит к образованию двухэлектронной трехцентровой связи (схема 2). Термодинамические характеристики этих реакций представлены в таблице 1.

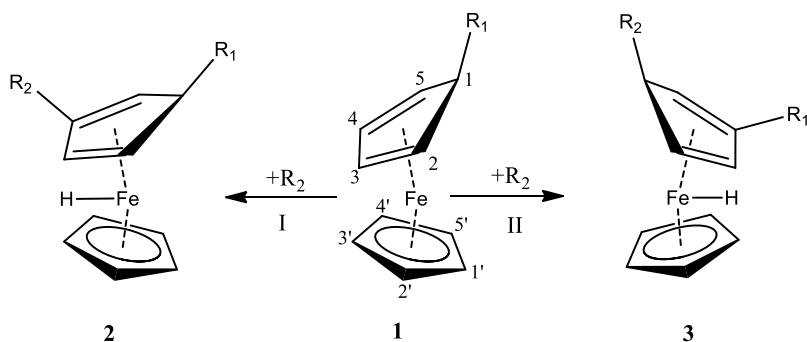


Схема 1 – Присоединение R₂ к атомам 3 и 4 Cp-R₁ в **1**
(реакция продемонстрирована на примере присоединения к атому 4)

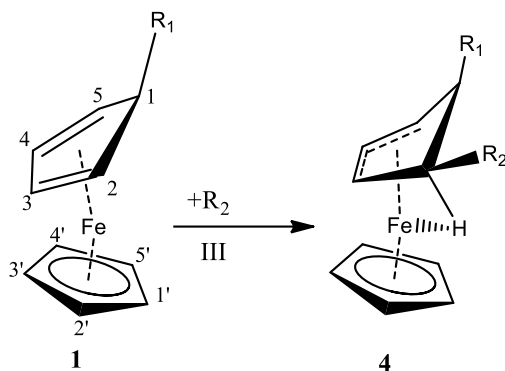


Схема 2 – Присоединение R_2 к атомам 2 и 5 Cp- R_1 в **1**

(реакция продемонстрирована на примере присоединения к атому 2)

Таблица 1 – Термодинамические характеристики ($\Delta H^\circ/\Delta H^\ddagger$, кДж/моль) присоединения R_2 к атомам углерода Cp- R_1 интермедиата **1** (реакции I-III)

Реакция	Атом			
	2	3	4	5
I	–	–97.6/56.1	–106.9/51.3	–
II	–	–104.5/56.1	–94.3/57.5	–
III	–118.9/52.2	–	–	–118.9/49.0

При присоединении R_2 по всем пяти атомам углерода (1'-5') свободного Cp кольца интермедиата **1** атом водорода отрывается от атома 1 и координируется по атому Fe (схема 3). Термодинамические характеристики этой реакции (IV) представлены в таблице 2.

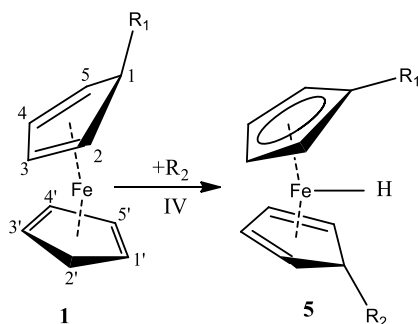


Схема 3 – Присоединение R_2 к Cp в **1** (реакция продемонстрирована на примере присоединения по атому 1)

Таблица 2 – Термодинамические характеристики ($\Delta H^\circ/\Delta H^\ddagger$, к Дж/моль) присоединения R_2 к атомам углерода $Sp-R_1$ интермедиата **1** (реакции IV)

Реакция	Атом				
	1'	2'	3'	4'	5'
IV	-127.8/13.0	-104.4/29.4	-102.3/29.4	-102.2/28.2	-97.0/27.6

Присоединение радикала к интермедиату **1** по третьему направлению происходит за счет того, что второй радикал роста AX координируется по атому Fe либо под ранее присоединенной цепью с $\Delta H^\circ = -33.8$ кДж/моль, $\Delta H^\ddagger = 12.7$ кДж/моль, либо с противоположной от нее стороны с $\Delta H^\circ = -35.2$ кДж/моль, $\Delta H^\ddagger = 30.8$ кДж/моль.

Таким образом исследование взаимодействия радикалов роста AX с ферроценом показало, что наиболее вероятно присоединение радикала к ферроцену к Sp кольцу. Взаимодействие же этого интермедиата со вторым радикалом роста может протекать по двум направлениям: 1) к атому углерода свободного Sp кольца с переходом атома водорода от $Sp-R_1$ к железу; 2) координация по атому Fe, причем строго под прикрепленным первым радикалом. По-видимому, в дальнейшем при взаимодействии этих интермедиатов с радикалами роста и мономерами образуются активные центры КРП.

Литература

1. Металлокомплексные соединения в радикально инициируемой полимеризации. Квантово-химическое обоснование концепции радикально-координационной полимеризации: автореф. дис. на соиск. учен. степ. д-ра хим. наук: 02.00.06 / Фризен Анна Константиновна; УФИХ РАН. – Уфа, 2016. – 26 с.
2. Методы элементоорганической химии: железоорганические соединения: ферроцен / Э. Г. Перевалова, М. Д. Решетова, К. И. Грандберг. – Москва: Наука, 1983. – 544 с.

Научный руководитель: д.х.н., проф. Колесов С.В.

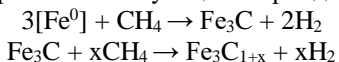
СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ КАРБИДОВ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ

Смольников М.И.¹, Пименов А.А.¹, Карасев М.О.²

¹Самарский государственный технический университет, 443100,
г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244.

²Самарский национальный исследовательский университет имени
академика С.П. Королева, 443011, г. Самара, ул. Академика Павлова, 1
E-mail: m.smolkov97@gmail.com

В настоящее время остро стоит вопрос о нахождении новых методов синтеза водорода из различного сырья, в частности, из природного газа, представленного по большей мере метаном. Одним из перспективных направлений является каталитический пиролиз метана на гетерогенных катализаторах при температурах порядка 600–1000 °С. Температурный режим процесса пиролиза напрямую зависит от химической природы катализатора, в качестве которого чаще всего выступают соединения переходных металлов. В работе [1] показано, что каталитическая активность подобных соединений обусловлена образованием на поверхности катализатора соответствующего карбида, например:



В связи с этим было интересно установить особенности стереохимии карбидов 3d-элементов с точки зрения стереоатомной модели строения кристаллов.

Сведения о строении карбидов 3d-металлов были отобраны из банка структурных данных, посвященных неорганическим соединениям [2], с помощью комплекса компьютерных топологических программ ToposPro [3]. Объектами анализа явились 197 структур карбидов, общей формулой M_nC (где n меняется в диапазоне 0.66–6), содержащих 432 кристаллографически независимых атомов металла ($\text{M} = \text{Sc-Ni}$) и 252 независимых атомов углерода. Согласно полученным данным реализация карбида того или иного состава, зависит от химической природы атомов металла и может наблюдаться для одних атомов 3d-элементов и не наблюдаться для других. Например, только скандий реализует серию карбидов в которых на 1 атом углерода приходится от 0.66 до 0.93 атомов скандия, образуя при этом карбиды состава Sc_2C_3 , Sc_3C_4 , $\text{Sc}_{15}\text{C}_{19}$. Помимо этих трех карбидов скандий, как и Ti и V образует карбиды, в которых соотношения $\text{M}:\text{C}$ лежит в диапазоне от 1:1 до 2:1. Для с Cr и Ni

минимальное соотношение М:С, при котором наблюдается образование карбида, равно 1:1, в то время как для Fe и Co оно равно 2:1. Заметим, что состав карбидов марганца можно охарактеризовать общей формулой Mn_xC , где $x = 2.33-6$. Железо образует карбиды с формулой Fe_xC , где $x = 2-4$.

В структурах обсуждаемых карбидов атомы металла можно разделить на 2 типа. В одном случае, атомы М образуют связи только с атомами С, реализуя при этом координационные числа от 4 до 6. В другом случае – атомы 3d-элементов помимо связей М–С образуют связи М–М, количество которых может варьироваться от 1 до 12. Среднее значение длины связи М–С при переходе от Sc к Ni уменьшается от 2.30(15) до 1.88(1) Å, как и среднее значение длины связи М–М (в случае Sc равно 3.08(19) Å, а для Ni – 2.65(2) Å). Объем полиэдра Вороного-Дирихле атомов 3d-металлов при переходе от Sc к Ni уменьшается от 14(2) до 8(1) Å³ соответственно.

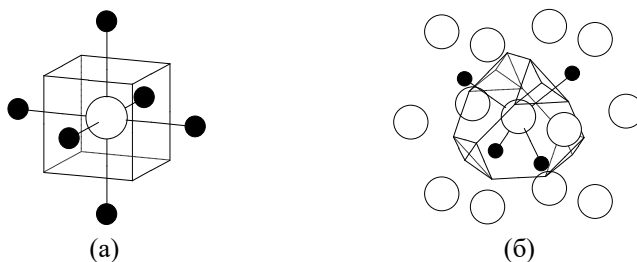


Рис. 1. Полиэдр Вороного-Дирихле атома Ti в структуре TiC (а) и атома Sc в структуре ScC (б).

Наиболее распространенной позиционной симметрией среди атомов 3d-элементов является C_1 (140 атомов, 32,4 % от выборки). На втором месте по распространенности располагается сайт-симметрия C_s (137 атомов), а на третьем – точечная симметрия O_h (67 атомов).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках программы "Содействие занятости выпускников 2020 года на научно-исследовательские позиции в образовательных организациях высшего образования и научных организациях"

Список литературы

1. Z.Fan, W.Weng, J.Zhou et al. // J. Energy Chem. 2021. V. 58. P.415–430.
2. Inorganic crystal structure database. Gmelin-institut für Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe. 2020.
3. V.A. Blatov, A.P. Shevchenko, D.M. Proserpio // Cryst. Growth Des. 2014. V.14. №7. P.3576–3586.

Секция
КАТАЛИЗ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ

ГИДРОДЕСУЛЬФИДИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТИ АНММ-КАТАЛИЗАТОРА (Cu(1%)Ni(3%)Mo(10%)/ γ -Al₂O₃) В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ НЕФТИ

Асадов Р.Т., Кузьмина Р.И., Мукангалиев Р.К.

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

410012, г. Саратов, ул. Астраханская 83

E-mail: Ragim-1999@mail.ru

В настоящее время происходит стремительное развитие нефтепереработки, обусловленное ростом спроса на моторные топлива и продукты нефтехимии [1].

При переработке нефти каталитические процессы гидроочистки являются первостепенными и имеют принципиальное значение, поскольку существенно снижают содержание недопустимых в продуктах примесей – соединений серы, азота, кислорода и металлов (V, Ni). Но, так как качество добываемой в мире нефти с годами постоянно ухудшается, требуется интенсификация процессов гидроочистки и, соответственно, их обеспечение катализаторами с высокими эксплуатационными показателями [2].

В связи с этим актуальной проблемой нефтепереработки является разработка катализаторов гидроочистки, позволяющих получать высококачественные моторные топлива.

Исследования и развитие катализа в процессах гидроочистки позволило создавать высокоактивные катализаторы универсальной композиции - Co(Ni)Mo(W)/Al₂O₃. Такая система позволяет в широких пределах менять активность и селективность катализатора [3]. Но для получения моторных топлив из всё более высокосернистых нефтей необходимо дальнейшее совершенствование катализаторов.

Экспериментальная часть

Приготовление катализатора с послойным нанесением активных компонентов на носитель. За основу взята универсальная формула NiOMoO₃/ γ -Al₂O₃ с добавлением оксида меди (CuO). Для нивелирования эффекта наложения слоёв, растворы активных компонентов наносились на Al₂O₃ в трех разных последовательностях. Таким образом, в готовом катализаторе каждый из компонентов находится «сверху» носителя, что обеспечивает наиболее полный контакт сырья с тремя компонентами.

Полученные катализаторы одинакового состава, но с разной последовательностью нанесения солей смешивались в один.

Активность АНММ-катализаторов определялась на лабораторной каталитической установке проточного типа работающей при:

- атмосферном давлении;
- повышенном давлении.



Рисунок 1. Установка, на которой процессы осуществлялись при атмосферном давлении



Рисунок 2. Установка, на которой процессы осуществлялись при давлении 6 атм
Условия проведения процесса гидроочистки:

- температура 320-380°C;
- давление водорода 1 и 6 атм;
- циркуляция $H_2 = 600 \text{ м}^3/\text{м}^3$;
- объёмная скорость подачи сырья 1 ч^{-1} .

По разнице содержания серы в дизеле до и после гидроочистки определены степени очистки топлива при разных температурах процесса. Концентрация серы определялась методом ускоренного определения серы по ГОСТу 1437-75 [3]

Таблица 1 - Результаты гидроочистки дизельной фракции при атмосферном и повышенном давлении

Темп-ра. °С	Давление, атм	Содержание серы, % масс.		Степень очистки α, %		
		Содержание серы до опыта	Содержание серы после опыта			
320	1	0,378	0,256	32,3		
			0,242	35,9		
0,159			57,9			
0,152			59,8			
360			0,113	70,1		
			0,104	72,6		
380			0,144	61,9		
			0,143	62,3		
320			6	0,378	0,181	52,1
					0,187	50,6
0,136	64,1					
0,140	62,8					
360	0,097	74,4				
	0,086	77,2				
380	0,071	81,1				
	0,057	84,9				

Установлено, что при атмосферном давлении наилучшая степень очистки достигнута при 360°С – это 70,1 и 72,6%. При повышении давления гидродесульфидирующая способность катализатора возросла во всём диапазоне температур, и особенно при 380°С. Эта температура позволила достичь степени очистки сырья в 81,1 и 84,9%

Литература

1. Бородачева, А. В., Левинбук, М. И. Тенденции развития нефтеперерабатывающей промышленности и экономические особенности нефтепереработки в России // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LI, С. 37-43.
2. Коноплин Р. Р., Кондрашева Н. К. К вопросу о технологии производства отечественных катализаторов гидроочистки (обзор) // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2019. С. 35-43.
3. ГОСТ 1437-75 Нефтепродукты темные. Ускоренный метод определения серы.

ВОВЛЕЧЕНИЕ БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ В ПРЯМОГОННЫЙ БЕНЗИН

Давыдов В.О., Заикин М.А., Родионова В.А., Кузьмина Р.И.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: vladislav.davydov-23@yandex.ru

Современные установки по переработке углеводородного сырья позволяют получать широкий ассортимент жидкого топлива. К особым видам топлива по ГОСТ 32513-2013[1] относят неэтилированные бензины марок АИ-92, АИ-95 и АИ-98 с экологическим классом (К5). Характеристики данных марок бензина устанавливаются в соответствии с утвержденными требованиями. Испаряемость, давление насыщенных паров и массовая доля серы являются важнейшими характеристиками для нормального функционирования автомобильных двигателей, работающих на жидком топливе [2].

Испаряемость, давление насыщенных паров регулируется добавлением бутановой фракции и фракционным составом топлива. Большая испаряемость бензина необходима в зимний период, для быстрого запуска двигателей при отрицательных температурах и меньшая испаряемость требуется в летний период во избежания паровых пробок в топливной системе [3].

Согласно оценке потерь бензинов от испарения по методу И.П. Бударова добавление бутановой фракции не приводит к значительному росту потерь от испарения. Добавление 10% бутана потери от испарения увеличиваются примерно так же, как при добавлении 15% газового бензина или изопентана[4].

Большинство нефтеперерабатывающих заводов, без применения газофракционирования, получаемый газ, содержащий бутаны, используют в качестве высококалорийного топливного газа печей. Концепция устойчивого развития предполагает повышение качества выпускаемой продукции и совершенно иного подхода к процессам переработки и ее эффективности.

Согласно статистическим данным Росстата цена на автомобильный бензин марки АИ-92 в 2016 году составила 34,7 руб/л, а к 2021 году

поднялась до отметки 44 руб/л. Однако, несмотря на стабильный рост цен, топливо по-прежнему остается востребованным среди потребителей [5].

Целью настоящей работы является определение рентабельности добавления бутановой фракции в прямогонный бензин.

Исследование влияния добавления бутановой фракции проведено с применением программного обеспечения AspenHYSYSV12.1. В качестве модельной смеси бутановой фракции использовали углеводородный газ с составом, представленным в таблице 1 и прямогонную фракцию 85-180°C, созданную как гипотетический компонент по фракционному составу.

Таблица 1. Компонентный состав бутановой фракции.

ρ , кг/м ³	Компонент, % масс.						
	H ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀
1,806	0,51	0,10	2,12	5,94	35,62	18,75	36,83

Для исследования характеристик получаемой продукции в результате смешения был выбран термодинамический пакет Пенга-Робинсона. Уравнение состояния Пенга-Робинсона показывает высокую точность расчета для широкого диапазона различных форм углеводородов и связывает величины плотности, температуры и давления газа [6].

Через функции программы AspenHYSYSV12.1 произведен расчет давления насыщенных паров при смешении бутановой и бензиновой фракции при стандартных физических условиях. Результат расчета представлен на рисунке 1.

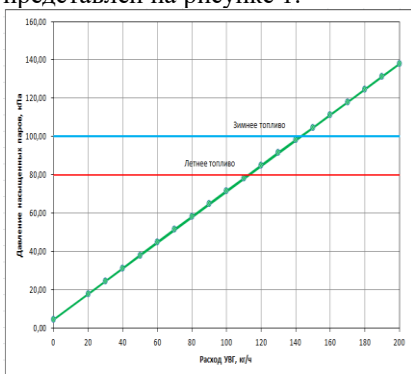


Рис. 1 – Давление насыщенных паров в зависимости от расхода бутановой фракции.

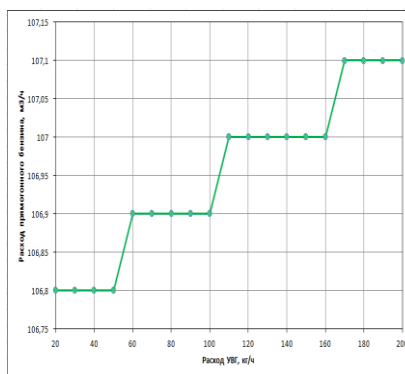


Рис. 2 – Изменение расхода прямогонного бензина

Для соблюдения требований ГОСТ 32513-2013 возможно добавление бутановой фракции с массовым расходом 100 кг/ч в летний период и 140 кг/ч – в зимний. Общий объемный расход при смешении фракций

представлен на рисунке 2. При добавлении бутановой фракции в летний период объемный расход прямогонного бензина составит $V_2 = 106,9 \text{ м}^3/\text{ч}$, а в зимний период $-V_1 = 107 \text{ м}^3/\text{ч}$

Если принять, что зимний период будет продолжаться 75 дней, то расход с добавлением бутановой фракции составит:

$$S = (V_1 - V_0) * 24 * 75 + (V_2 - V_0) * 24 * 290 = 360 + 696 = 1056 \frac{\text{м}^3}{\text{год}}$$

При средней цене на прямогонный бензин 24,32 рубля за литр общая прибыль за год составит 25,6 млн. рублей.

Выводы

Исследования показывают, что компаундирование прямогонного бензина сбутановой фракцией оказывает положительное влияние на давление насыщенных паров, что позволит получить топливо высокого качества. Максимально возможное количество бутановой фракции определено требованиями ГОСТ по давлению насыщенных паров. Расход углеводородных газов в зимний период составит 140 кг/ч, а в летний – 100 кг/ч.

Проведено экономическое обоснование добавления бутановой фракции. Увеличение объемного расхода за год составит 1056 м³, что позволит получить прибыль в размере 25,6 млн. рублей.

Литература

1. ГОСТ 32513-2013 Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия. - Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2013. - 11 с.
2. Б.А. Энглин Применение моторных топлив при низких температурах. – М. : Химия, 1968. – 164 с.
3. Яковлев, В.В., Числова Е.А. Анализ методик расчета давления насыщенных паров нефтепродуктов / В.В. Яковлев, Е.А. Числова // Техничко-технологические проблемы сервисы / Санкт-Петербург, 2019. – С. 20-22.
4. А.А. Гуреев Применение автомобильных бензинов. – М. : Химия, 1972. – 361 с.
5. Цены на бензин по Росстат: по годам, городам, динамика [Электронный ресурс]. – URL: <https://rosinfostat.ru/tseny-na-benzin/> (дата обращения 20.09.2021). – Загл. с экрана. – Яз.русс.
6. Соколов, М.И., Кожухов, Ю.В. Исследование применимости уравнений Пенга-Робинсона и GERG-2008 состояния реального газа для расчета свойств фреонов для холодильных машин и компрессоров / М.И. Соколов, Ю.В. Кожухов // Омский научный вестник. Серия авиационно-ракетное и энергетическое машиностроение, 2021. Т. 5, №1. – С. 34-43.

СОРБАТ НАТРИЯ(3%) – БАКТЕРИЦИД ДЛЯ БУРОВОГО РАСТВОРА

Денисов А.И., Бурухина О.В.

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

Успешное бурение глубочайших скважин с промежутками пластичных глин обуславливается составом, а также свойствами бурового раствора, используемого для промывки. На сегодняшний день общеизвестным и доказанным является отрицательное воздействие микроорганизмов на процессы нефтедобычи, начиная от бурения скважин и заканчивая транспортировкой товарной нефти.

При бурении жизнедеятельность целлюлозоразлагающих и других видов бактерий приводит к быстрому ухудшению технологических свойств бурового раствора, которое выражается, в частности, в повышении показателя фильтрации. Более оптимальным, а также многообещающим методом подавления микрофлоры считается использование специализированных противомикробных веществ – бактерицидов. При этом бактерициды обязаны удовлетворять следующим условиям: обладать обширным диапазоном воздействия также высокой активностью при невысоких концентрациях, никак не вызывать коррозии, являться не опасными для человека и окружающей среды, никак не проявлять негативного воздействия на технологические свойства бурового раствора, обладать легкодоступную сырьевую основу также невысокую стоимость[1].

Сорбат натрия относят к консервантам. Основной причиной антимикробного действия консервантов считается их угнетающее действие на ферментативные процессы, а также на синтез ферментов и белков в микроорганизме. Ранее нами было изучено влияние бензоата натрия, хлоргексидина и пальмового масла в качестве бактерицида в буровом растворе [2-8]. В данной статье описано влияние сорбата натрия(3%) на реологические параметры бурового раствора.

Для исследования был приготовлен глинистый раствор на водной основе. Состав предоставлен в таблице 1.

Таблица 1 Компоненты бурового раствора

Название реагента	Количество
Вода	1 л
Бентонит	60 г
KCl	10 г
Масло подсолнечное	2 г
Poluras R	0.5 г
Poluras ELV	0.5 г

В раствор сравнения добавили сорбат натрия в количестве 30 г на литр промывочной жидкости. Параметры полученных растворов представлены в таблице 2.

Таблица 2 Параметры раствора сравнения и раствора с добавлением сорбата натрия (3%)

Параметр	Раствор сравнения	Раствор сорбата натрия(3%)
Плотность г/л	1.01	1.04
pH	10	10
Пластическая вязкость фунт/100 фут ²	6	12
Динамическое напряжение фунт/100 фут ²	19	32
Статическое напряжение фунт/100 фут ²	16/24	13/17
Катионная емкость	42	42
Pf	0.25	0.25
Mf	0.55	0.55
Pm	0.3	0.35
Содержание СГ мг/л	3000	3000
Общая жесткость мг/л	80	80

Из результатов исследования можно сделать выводы: при добавлении сорбата натрия увеличивает плотность, что позволяет экономить на утяжелителях. Наблюдается рост пластической вязкости и коэффициента тиксотропии, что улучшает процесс выноса шлама на поверхность и способность удерживать шлам в взвешенном состоянии.

Литература

1. Жуховицкий, С. Ю. Промывочные жидкости в бурении / С. Ю. Жуховицкий. –М: Недра, 1976. - 200 с.
2. Бензоат натрия как добавка для бурового раствора. Карпенко Е.В., Денисов А.И., Бурухина О.В.. В сборнике: Химия: достижения и перспективы Сборник научных статей по материалам IV Всероссийской студенческой научно-практической конференции. Под редакцией Горбуновой М.О., Баян Е.М.. Ростов-на-Дону, 2019. С. 192-193.
3. Хлоргексидин как бактерицид для бурового раствора Сапашева А.Р., Яшин Д.С., Бурухина О.В. В сборнике: Химия: достижения и перспективы Сборник научных статей по материалам IV Всероссийской студенческой научно-практической конференции. Под редакцией Горбуновой М.О., Баян Е.М.. Ростов-на-Дону, 2019. С. 232-234
4. Пальмовое масло как присадка бурового раствора Прошин А.О., Алиев Т.А., Бурухина О.В. В сборнике: Химия: достижения и перспективы Сборник научных статей по материалам IV Всероссийской студенческой научно-практической конференции. Под редакцией Горбуновой М.О., Баян Е.М.. 2019. С. 225-227.
5. Бензоат натрия как консервант для бурового раствора Карпенко Е.В., Денисов А.И., Бурухина О.В. В сборнике: Химия активных веществ Межвузовский сборник научных трудов II Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 110-летию Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, 90-летию Института Химии (химический факультет), 150-летию Периодического закона и Периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева. Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского. 2019. С. 290-291.
6. Хлоргексидин - бактерицид для буровых растворов Прошин А.А., Сапашева А.Р., Бурухина О.В. В сборнике: Химия биологически активных веществ Межвузовский сборник научных трудов II Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 110-летию Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, 90-летию Института Химии (химический факультет), 150-летию Периодического закона и Периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева. Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского. 2019. С. 302-303.
7. Бензоат натрия (0,5 %) как бактерицид для буровых растворов (30 г/л бентонита) Карпенко Е.В., Денисов А.И. Проблемы разработки месторождений углеводородных и рудных полезных ископаемых. 2019. Т. 1. С. 156-157.
8. Хлоргексидин как добавка (30 мл/л) для буровых растворов (30 г/л бентонита) Прошин А.О., Сапашева А.Р. Проблемы разработки месторождений углеводородных и рудных полезных ископаемых. 2019. Т. 1. С. 189-190.

ПИРОЛИЗ КАК МЕТОД ОБРАБОТКИ ОТХОДОВ

Ержанова Н.С., Кунашева З.Х., Кузьмина Р.И.

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

В настоящее время существует несколько технологий термической переработки, альтернативных традиционному сжиганию отходов производства [1]. Это такие технологии, как жидкофазное окисление, пиролиз и газификация. Процесс пиролиза имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами [2].

Пиролиз – это химический процесс разложения углеводородного сырья в бескислородной среде при высокой температуре. К достоинствам данного метода можно отнести универсальность сырьевой базы, минимальность затрат энергии на подготовку сырья и отсутствие необходимости в тонком его измельчении. При этом продукция пиролиза может стать альтернативой продуктам нефтепереработки, в чем заключается ее весомый положительный вклад в охрану окружающей среды [3]. При пиролизе происходит термическая стерилизация и образуются производные продукты (газ, жидкость, твёрдый углистый остаток), которые могут быть использованы как топливо или как сырьё для нефтехимического производства [4]. Кроме того, в процессе пиролиза тяжёлые металлы (например, ртуть и кадмий) могут быть отделены вместе с углистым остатком [5].

Экономическая эффективность процесса пиролиза может быть повышена путём производства товарных продуктов из твёрдых (например, адсорбентов), жидких (например, удобрения) или газообразных (например, синтез-газ) продуктов процесса [6]. В связи с этим исследование процесса термической переработки шлама методом быстрого пиролиза, является весьма перспективным направлением.

При пиролизе происходят следующие процессы: вскипание – переход низкомолекулярных жидкостей, в том числе и воды, в газообразное состояние; газификация вследствие высокоскоростного пиролиза высокомолекулярных соединений с образованием газовой фазы пиролизного газа. При приближении параметров перерабатываемого

вещества к параметрам границы существования его в конденсированной фазе межмолекулярное взаимодействие становится пренебрежительно малым. Газовая фаза образуется с существенным изменением энергетической составляющей процесса. Переработка таким методом приводит к уменьшению первоначального объема вещества в десять и более раз, что позволяет сократить расходы на захоронение. Продуктами данной переработки является водяной пар, пиролизный газ с последующей его конденсацией и углеподобный остаток

Целью данного исследования является изучение процесса пиролиза нефтесодержащих отходов и исследование его продуктов.

Объекты исследования – буровой шлам газоконденсатной компании «Karachaganak Petroleum Operating B.V.» Западно-Казахстанской области.

Экспериментальная часть заключалась в проведении пиролиза шлама. Объекты исследования предварительно сушили при 100-140 °С, до постоянной массы. Пиролиз проводился при температуре 700-800 °С со скоростью нагрева 10, 20 и 30 °С/мин. Инертная атмосфера создавалась гелием при атмосферном давлении. Время прибывания образцов в реакторе составляет около 150-160 минут. Схема лабораторной установки пиролиза приведена на рисунке 1.

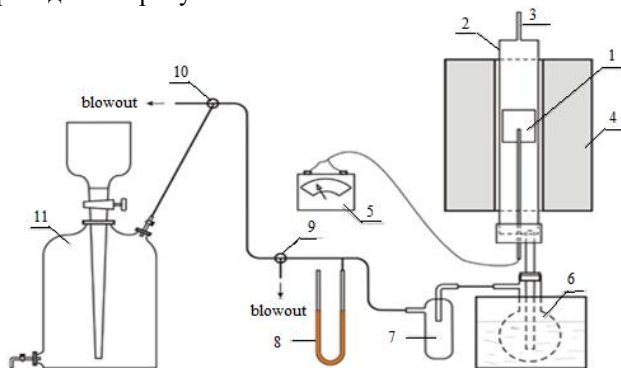


Рис. 1. Схема лабораторной установки пиролиза

Схема установки пиролиза: 1 – контейнер для сырья; 2 – реактор; 3 – трубка продувки; 4 – терморегулируемая печь; 5 – датчик температуры; 6 – охлаждаемый приемник жидких продуктов; 7 – ловушка; 8 – манометр; 9, 10 – краны; 11 – газометр.

Продуктами процесса являются жидкость, газ и твердый остаток, выход которых по агрегатному состоянию зависит от скорости нагрева сырья, что видно из диаграммы (рис. 2.) материального баланса процесса.

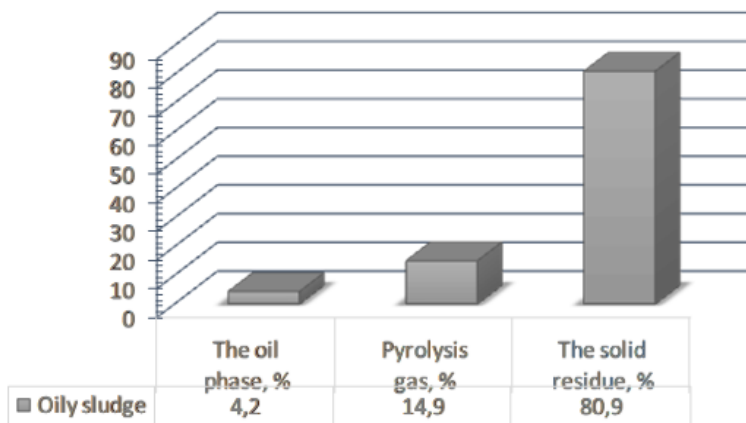


Рис.2. Сравнительная диаграмма выхода продуктов пиролиза

Жидкость, полученная в процессе пиролиза данных отходов, представляет собой смолистую вязкую жидкость темно-коричневого цвета с резким и неприятным запахом.

Твердый остаток сохраняет форму исходного сырья и его состав представлен низкокачественным углеродом.

Многокомпонентный состав газа, полученного в результате пиролиза шлама, за счет преобладания в его составе легких углеводородов C1-C5 и наличия водорода, интересен с точки зрения потенциального сырья химической промышленности.

В ходе исследования сделан вывод о том, что пиролиз бурового шлама является оптимальным и безопасным методом решения экологической проблемы утилизации отходов, но и приводит к образованию сырья для получения ценных компонентов жидкого топлива.

Литература

1. Шрам В.Г., Петров О.Н., Сокольников А.Н., Иванов П.Э., Агровиченко Д.В. Технология переработки нефтешлама // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018. Т.8. №3. С. 121 – 125.

2. Чертез К.Л., Стрелков А.К., Быков Д.Е. Утилизация осадков сточных вод в качестве материала для изоляции ТБО // ВСТ. 2001. №6. С. 36 – 39.
3. Bottril P. Minimizing the sludge disposal problem // Water and Waste treat. 1997. Т.40. №9. P. 26 – 35.
4. Соколов Л.И., Петров А.Н. Утилизация осадка сточных вод // ВСТ. 1995. №8. С. 15 – 17.
5. Забелкин, С.А., Грачёв А.Н., Башкиров В.Н. Переработка древесины в жидкое топливо и его энергетическое использование // Вестник Казан. технол. ун-та. 2011. №24. С. 39 – 42.
6. Zabelkin S. Application of the water-insoluble pyrolysis oil fraction as an organic binder // Construction and Building Materials. 2016. Vol.102. P. 59 – 64.
7. Забелкин С.А. Переработка древесины в жидкое топливо и его энергетическое использование: Дис. ...канд. техн. Наук. Казань, 2011. 158 с.
8. Karayildirim T., Yanik J., Yuksel M., Bockhorn H. Characterization of products from pyrolysis of waste sludges // Fuel. 2006. Vol.85. P. 1498 – 1508.
9. Колобова Е.А. Утилизация нефтешламов резервуарного типа в изоляционный композит на основе серы для полигонов хранения промышленных и бытовых отходов: дис. ...канд. техн. наук. Пермь, 2017. 153 с.
10. Chen C., Li S., Yue C., Kruttschnitt T., Pruckner E., Yao Q. Rotary continuous pyrolysis of oily sludge-mass-energy balance and product analysis // Chemical engineering journal. 2006. Vol.3. P. 650 – 657.
11. Барышева О.Б., Садыков Р.А., Хабибуллин Ю.Х., Таймаров М.А. Высокотемпературная переработка твердых бытовых отходов // Известия КГАСУ. 2019. №2(48). С. 307 – 313.
12. Петровский Э.А., Соловьёв Е.А., Коленчуков О.А. Современные технологии переработки нефтешламов // Вестник БГТУ. 2018. №4. С. 124 – 132.
13. Блинов С.М., Меньшикова Е.А. Использование отходов предприятий Пермского края // Вестник Пермского университета. 2019. Т.18. №2. С. 179 – 191.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ОСАДКОВ ХОЗЯЙСТВЕННО-БЫТОВЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Кубашева Р.Н., Кузьмина Р.И., Кунашева З.Х.

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

Актуальной проблемой охраны окружающей среды является использование осадков сточных вод очистных сооружений канализации. С учетом сложного состава и разнообразия направлений использования осадков сточных вод остро стоит вопрос сравнительной оценки воздействия на окружающую среду для выбора эколого-безопасных технологических решений.

Любая технологическая схема обработки осадков должна отвечать следующим требованиям: возможности использования или ликвидации осадка, целесообразности использования побочных продуктов (газа, тепла), экономии площадей, занимаемых очистными сооружениями.

Технологические схемы обработки осадков включают в себя следующие стадии: основные (связанные с сокращением объема осадков): уплотнение, обезвоживание, термическое осушивание и сжигание; вспомогательные: стабилизацию и кондиционирование [1].

Обработка осадков, выделяемых в процессах очистки сточных вод, проводится с целью получения конечного продукта, наносящего минимальный ущерб окружающей среде или пригодного для утилизации в производстве. Эта цель достигается осуществлением трех основных процессов в различных технологических последовательностях:

- обезвоживанием - обеспечивающим минимальный объем осадков;
- стабилизацией - придающей осадкам способность не выделять вредные продукты разложения при длительном хранении;
- обеззараживанием - делающим осадок безопасным по санитарно-бактериологическим показателям.

Знание химического состава осадков необходимо для определения наиболее рациональных путей их использования и обработки. В таблице 1 приведен химический состав минеральной части осадков.

Таблица 1- Химический состав минеральной части осадков

Состав	Тип осадков		
	первичные сырые	активный ил	сброженная смесь
SiO ₂	8,4-55,9	7,6-33,8	27,3-35,7
Al ₂ O ₃	0,3-18,9	7,3-26,9	8,7-9,3
Fe ₂ O ₃	3,0-13,9	7,2-18,7	11,4-13,6
CaO	11,8-35,9	8,9-16,7	12,5-15,6
MgO	2,1-4,3	1,4-11,4	1,5-3,6
K ₂ O	0,7-3,4	0,8-3,9	1,8-2,8
Na ₂ O	0,8-4,2	1,9-8,3	2,6-4,7
SO ₃	1,8-7,5	1,5-6,8	3,0-7,2
ZnO	0,1-0,6	0,2-0,3	0,1-0,3
CuO	0,1-0,8	0,1-0,2	0,2-0,3
NiO	0,2-2,9	0,2-3,4	0,2-1,0
Cr ₂ O ₃	0,8-3,1	0-2,4	1,3-1,9

Пиролитическая переработка илового осадка очистных сооружений носит безотходный характер. При пиролизе происходит термическая стерилизация и образуются производные продукты (газ, жидкость, твёрдый углистый остаток), которые могут быть использованы как топливо или как сырьё для нефтехимического производства [2,3]. Кроме того, в процессе пиролиза тяжёлые металлы (например, ртуть и кадмий) могут быть отделены вместе с углистым остатком [4].

Все эти данные свидетельствуют об актуальности нахождения новых подходов переработки канализационного ила и технологий по вовлечению осадков сточных вод в хозяйственный оборот.

В связи с этим исследование химического состава продуктов образующихся при термической обработке осадков хозяйственно-бытовых сточных вод является актуальным.

Экспериментальная часть

Экспериментальная часть заключалась в проведении пиролиза илового осадка сточных вод при разной скорости нагрева. Испытания проводились на лабораторной установке включающей металлический реактор с отводом газообразных продуктов в верхней части, снабженной системой охлаждения льдом, и жидких продуктов в нижней части, также оснащенной холодильником (водяное охлаждение).

Сырье измельчается, взвешивается и пересыпается в контейнер. Контейнер помещают в реактор, закрывают и помещают в печь. Перед началом работы установку, проверяют на герметичность. Включают печь и ведут нагревание в соответствии с заданным режимом до 800°C. Температура поддерживается на заданном уровне до прекращения выделения газа [5].

Определение химического состава пиролизического газа осуществляли на хроматографе Кристалл-2000, одновременно на колонках длиной 2 м, заполненных сорбентами - Рогарас Q и цеолитом марки 5 А при программируемой температуре термостата колонок с двумя изотермами 80-110 °С. На колонке, заполненной Рогарас Q происходит разделение углеводородных компонентов (С1 - С6) содержащихся в газе, а на колонке с цеолитом марки 5А, метана и водорода. Температура детектора 140°C, скорость потока газа-носителя - 50 мл/мин. Время анализа составляет 20 мин.

Результаты исследования

Пиролиз илового осадка вели при скорости нагрева сырья в реакторе, которая составила 10, 20 и 30 град/мин. Продуктами процесса являются жидкость, газ и твердый остаток, выход которых по агрегатному состоянию зависит от скорости нагрева сырья, что видно из таблицы 2 материального баланса процесса.

Таблица 2-Материальный баланс пиролиза илового осадка

Продукты пиролиза	Скорость нагрева		
	10°C/мин	20°C/мин	30°C/мин
m (сырья), г	100,0	100,0	100,0
V (газа), мл	13000	12600	12500
m (газа), г	12,6	14,9	13,5
m (жидкости), г	25,6	24,4	20,6
m (тв. остатка), г	61,1	58,1	59,1
время процесса, мин	115	90	85
Выход продуктов пиролиза на сырьё, %			
газ	12,6	14,9	13,5
жидкость	25,6	24,4	20,6
твердый остаток	61,1	58,1	59,1
потери	0,7	2,6	6,8

Соотношение получаемых продуктов (газа, жидких компонентов моторных топлив и полукокса) зависит главным образом от температуры

процесса, а также от содержания в исходном продукте органических веществ и его влажности.

При медленном пиролизе, со скоростью 10°C/мин, соотношение полученных продуктов «жидкость:газ:твердыйостаток» в процентном соотношении составило 25,6:12,6:61,1 а при быстром, со скоростью 20°C/мин 24,4:14,9:58,1. Следовательно, в случае быстрого пиролиза, образование газа преобладает над образованием жидкости, а при медленном – наоборот.

Пиролиз характеризуется отсутствием кислорода в системе, широким интервалом температуры проведения процесса (450-1000°C), от которой зависит состав и выход продуктов процесса. Для проведения пиролиза среда может быть инертной, восстановительной, паровой или окислительной.

Основными продуктами процесса пиролиза являются жидкость, газ и твердый остаток [6].

Часть газа на многих промышленных установках возвращается в реакционную зону для поддержания температурного режима процесса, а избыточная часть подается в котел-утилизатор. Жидкая фракция, состоящая из смеси бензина, дизельного топлива и мазута, может перерабатываться котельными установками. Помимо того, что жидкие и газообразные продукты пиролиза можно использовать как топлива, они также интересны с точки зрения применения их в качестве пленкообразующих растворителей, смягчителей для регенерации резин, пластификаторов. Тяжелая фракция пиролизата находит применение в асфальтном производстве как добавка к битуму. Из газового продукта пиролиза получают ароматические масла. Легкие углеводороды используют как сырье органического синтеза [7].

Химический состав продуктового газа пиролиза установлен с помощью хроматографического метода анализа. Проведено исследование газа пиролиза на хроматографе с разделением компонентов на колонках I₂/уголь и Porapak с последующим расчетом полученных хроматограмм, в результате чего была найдена масса собранного газа пиролиза. При хроматографическом анализе газового продукта пиролиза выявлено, что изменение скорости нагрева влияет и на качественный и на количественный состав газа (табл. 3).

Многокомпонентный состав полученного газа, преобладание лёгких углеводородов и присутствие водорода в нём делает его интересным с

точки зрения получения сырья органического синтеза и ценных жидких компонентов углеводородного топлива.

Таблица 3 - Состав газа пиролиза илового остатка

Вещество	Состав газа пиролиза, %		
	10 °С/мин	20 °С/мин	30°С/мин
H ₂	31,9	2,1	12,2
воздух	4,7	0,6	4,5
СО	14,3	1,9	13,4
СО ₂	32,3	39,8	37,1
СН ₄	10,3	50,7	30,3
С ₃ Н ₆	3,5	3,2	1,6
С ₃ Н ₈	0,2	0,5	0,1
С ₄ Н ₈₋₁	-	-	0,7
н-С ₄ Н ₁₀	1,2	0,7	-
і-С ₄ Н ₁₀	0,9	0,2	0,1
С ₄ Н ₈₋₂	0,2	0,1	-
н- С ₅ Н ₁₂	0,2	-	-
і- С ₅ Н ₁₂	0,1	-	-
С ₅ Н ₁₀	0,1	0,2	-
С ₅ Н ₁₀₋₁	0,1		-
Итого	100	100	100

Показано, что газ включает водород, оксид углерода, углеводороды С₁-С₅ и обладает высокой теплотворной способностью, вполне достаточной, для обеспечения высокой температуры печи пиролиза и ведения процесса в любом режиме. Газ, образующийся при пиролизе осадка, включает около 70 масс.% горючих компонентов и обладает теплотой сгорания до 4000 кДж/м³.

В настоящее время из продуктов пиролитического превращения наиболее интересен твердый остаток, представленный техническим углеродом [8-9]. В научных работах предлагается использовать твердый остаток после специальных методов очистки для производства брикетированного топлива [10].

Заключение

Результаты пиролиза илового осадка процесса очистки сточных вод в интервале 20-800°С указывает на образование продуктов разного фазового состояния - газообразного, жидкого и твердого.

Показано, что компонентный состав газа и его теплотворная способность позволяют направлять его на газофракционирующую установку с целью выделения индивидуальных углеводородов и получения сжиженного газа, который можно использовать в качестве топлива, или применять для обогрева печей пиролиза.

В результате исследования сделан вывод о том, что пиролиз иловых осадков является перспективным и безопасным решением экологической проблемы складирования и утилизации. Многокомпонентный состав газа, полученного в результате пиролиза илового осадка, за счет преобладания в его составе легких углеводородов C_1-C_5 и наличия водорода, интересен с точки зрения потенциального сырья химической промышленности.

Литература

1. Ю. В. Воронов, С. В. Яковлев, Водоотведение и очистка сточных вод. Ассоциации строительных вузов, Москва, 2006. 704 с.
2. И.С. Туровский, Обработка осадков сточных вод. Стройиздат, Москва, 1984. 334 с
3. В. П. Клищенко, А. П. Пославский, В. В. Сорокин Клищенко, Прогрессивные технологии в транспортных системах (Оренбург, Октябрь 25–27, 2011). Оренбург, 2011, 1, 135-141.
4. К. З. Бочавер, В. Н. Клушин, Ремонт, восстановление, модернизация. 11, 35-40 (2013)
5. Р. И. Кузьмина, В. Э. Бабаян, А. С. Терентьев, В сб. Вопросы биологии, экологии, химии и методики обучения, Саратов, 20, 103 (2018).
6. В.М. Потехин, А.М. Сыроежко, Б.В. Пекаревский, Теоретические основы процессов переработки природных энергоносителей, Ч. I. СПб., СПбГТИ (ТУ), 2010. 156 с.
7. Х. А. Суербаев. Технология нефтехимического синтеза, Казах университет, Алматы, 2011. 211 с.
8. Р. И. Кузьмина, С. Б. Ромаденкина, А. А. Михель, С. В. Игнатьев, Химия твердого топлива, 4, 56-60 (2016).
9. А. В. Яцун, Н. П. Коновалов, И. С. Ефименко, Химия твердого топлива, 4, 60 (2013)
10. К. А. Шиканова. Вестник РУДН, 4, 80-83 (2015).

Секция
ТЕОРИЯ И МЕТОДИКА ПРЕПОДАВАНИЯ
ХИМИИ

РАЗВИТИЕ ОРГАНИЗАТОРСКИХ КАЧЕСТВ СТУДЕНТА КАК БУДУЩЕГО ПЕДАГОГА

Абдулаева Э.Б., Пичугина Г.А.

Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского
410026, Россия, Саратов, улица Астраханская, 83
E-mail: elabdulaeva@yandex.ru

Тенденции, существующие в современном обществе, требуют от специалистов профессиональной деятельности высокого уровня владения не только строго профессиональными навыками, но и умениями находить выходы нетрадиционных условиях [1]. В связи с этим требования к высококвалифицированным специалистам в сфере образования возрастают. В образовательных учреждениях востребован учитель, обладающий не только умением организовывать учебный процесс, но и способностью развивать личность обучающегося, его индивидуальные качества и способности. Поэтому преобразование процесса подготовки педагогических кадров должно быть направлено как на усвоение теоретического материала преподаваемого предмета, так и на развитие качеств, способствующих организации учебно-воспитательного процесса.

Под личностно-профессиональными качествами следует понимать совокупность психологических качеств личности, влияющих на результат профессиональной деятельности педагога [2].

Н.Д. Левитон к личностно-профессиональным качествам относит способность учителя кратко и четко передавать знания; находчивость, быстроту и точную ориентировку в педагогических ситуациях; владение коммуникативными и организаторскими способностями [3].

Под организаторскими способностями Т.А. Петрунина и Н.В. Остапчук понимают особую чувствительность педагога к продуктивным способам организации собственной деятельности и поведения [4].

В исследованиях А.Л. Карповой отмечено, что высокий уровень профессионализма педагога связан как с умением доступно и четко преподавать изучаемый предмет, так и с развитием организаторских способностей педагога. По мнению А.Л. Карповой, педагогическая деятельность по своей природе носит организаторский характер [5], поэтому среди профессионально-личностных характеристик учителя особо следует выделить организаторские качества.

В Российской педагогической энциклопедии профессиональные качества также связывают с такими организаторскими способностями,

как деловитость, инициативность, требовательность и самокритичность [6].

Организаторские способности проявляются в двух аспектах. Один из них связан с умением мобилизовать себя, свои знания, умения, навыки и способность находить выход из сложившейся ситуации. А другой аспект проявляется в способности организовать ученический коллектив.

В связи с этим учителю в процессе преподавания предмета необходимо удерживать интерес учащихся к изучаемой теме, организовывать учебно-познавательную деятельность, рационально использовать индивидуальную и групповую работу учащихся на уроке, а также планировать, направлять и контролировать действия учеников.

Для того чтобы разные средства и методы обучения давали положительный результат, у учителя должны быть сформированы личностно-педагогические качества. Поэтому основная цель высшего образования заключается в подготовке специалистов, с высокоразвитыми педагогическими качествами и организаторскими способностями.

Однако в подготовке будущих педагогов больше внимания уделено изучению теоретических основ предмета, психолого-педагогических дисциплин и в меньшей степени уделяется внимание развитию личностно-профессиональных качеств.

Таким образом, анализ психолого-педагогической литературы показал, что вопрос о развитии организаторских способностей педагога является актуальным. Отсюда возникает противоречие между потребностью в педагогах – профессионалах, обладающих высоким уровнем развития организаторских способностей и традиционной формой подготовки будущих учителей.

Решение создавшейся проблемы заключается в разработке новых методов, направленных на развитие организаторских способностей студентов в процессе их обучения в вузе.

Мы предлагаем усовершенствовать лекционные занятия, проводимые в вузах, внедрять в процесс подготовки будущих педагогов современные педагогические технологии, которые позволят студенту не только усвоить теоретический материал, но и приобрести навыки работы с аудиторией [7].

Особенностью таких лекций является повышение активности студентов [8]. В ходе работы основной задачей преподавателя является создание образовательной среды, которая позволит раскрыть индивидуальные особенности студента, повысить его мотивацию к профессиональной деятельности и развить организаторские способности.

Для этого студентам до начала лекции предлагается продумать пути раскрытия определенного вопроса лекционного занятия и организовать аудиторию на его изучение. В ходе подготовки к такой лекции студент должен продумать, в какой логической последовательности следует построить изучение данного вопроса и как организовать учебно-познавательную деятельность обучающихся. Преподаватель помогает и направляет деятельность студента в работе с аудиторией. В процессе лекции каждый из студентов имеет возможность в той или иной степени показать свои способности. В индивидуальной работе анализируется уровень развития организаторских способностей, проводится корректировка действий студента и даются рекомендации. В данной ситуации ожидается развитие коммуникативных, конструктивных и организаторских способностей будущих педагогов.

Таким образом, в ходе аудиторного обучения систематическое применение методов обучения, связанных с проявлением личностно-профессиональных качеств студента будет способствовать развитию умения организовывать учебно-воспитательный процесс.

Литература

1. Пичугина, Г.А. Формирование личностно-профессиональных качеств в подготовке будущего педагога / Г.А. Пичугина, Э.Б. Абдулаева // Гуманитарные балканские исследования – 2021. – Т. 5. – № 2 (12). – С. 23-26.
2. Щуркова, Н.Е. Педагогическая технология, – М.: Педагогическое общество России, 2002. С. 186.
3. Гузик, М. А. Игра как феномен культуры [Текст] : учеб. пособие /М. А. Гузик. – М. : Флинта, 2012. – 268 с.
4. Петрунина, Т. А. Проблема личности педагога [Текст] : для студентов вузов / Т. А. Петрунина, Н. В. Остапчук ; Урал. гос. пед. ун-т. – Екатеринбург : Уникум, 1997. – 56 с.
5. Карпова, А.Л. Формирование организаторских качеств педагога в процессе профессиональной подготовки: дис. канд. пед. наук: 13.00.08. М., 2004. 280 с.
6. Российская педагогическая энциклопедия: В 2 томах / гл. ред. В.В. Давыдов. М.: Научн. изд. «Большая российская энциклопедия», 1999. 672 с. Том II.
7. Пичугина, Г. А. Современные педагогические технологии в подготовке студентов к будущей профессиональной деятельности // Научное обозрение: гуманитарные исследования. – М.: Наука образования, - № 3 2012 – С.6-11.
8. Пичугина Г.А. Инновационные подходы к развитию профессиональной деятельности бакалавров педагогического образования // Балтийский гуманитарный журнал. 2017 Т. 6 № 4 (21). С. 374-378.

ФОРМИРОВАНИЕ УМЕНИЯ У УЧАЩИХСЯ УСТАНОВЛИВАТЬ ПРИЧИННО-СЛЕДСТВЕННЫЕ СВЯЗИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ТЕМЫ «ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА»

Агаева А., Юлдашева М., Крылатова Я.Г.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, Астраханская, 83
E-mail: Agayewa1201@mail.ru

В условиях модернизации образования особую актуальность приобретают те направления исследования, которые обеспечивают развитие познавательной активности и самостоятельности мышления учащихся.

Актуальность выбранной темы заключается в том, что к учащимся ФГОС ООО (Федеральный государственный образовательный стандарт основного общего образования) [1] предъявляет требования к сформированности у них умения устанавливать причинно-следственные связи, обобщать, делать выводы, сопоставлять различные умозаключения, давать оценку событиям и явлениям. Умение устанавливать и объяснять причинно-следственные связи, является одним из ключевых, метапредметных результатов обучения.

Причинно-следственной связью называют связь между явлениями, при которой одно явление (причина) предшествует другому (следствию) и порождает его. Выделяют три уровня развития умения установления причинно- следственных связей [2].

На первом уровне развития создание причинно-следственных связей деятельность школьников осуществляется на репродуктивном уровне. Учащиеся находят причинно-следственные связи по упрощенным схемам «состав-структура», «состав-свойства», «свойства-применение», выполняя репродуктивные задания (задания на выборке).

На втором уровне развития компетенций для установления продуктивного уровня деятельности школьников преобладают задачи, которые отражают более сложные зависимости (свойства - функции структуры и состава). Школьникам при выполнении этих задач предоставляется большая степень самостоятельности.

На третьем уровне развития компетенций для установления причинно-следственной связи преобладают творческие задачи, здесь школьникам предлагается не только установить причинно-следственную связь, но и уметь прогнозировать возможные последствия и представлять доказательства на основании полученных фактов.

Была разработана система заданий по теме «Периодический закон и периодическая система химических элементов Д.И.Менделеева».

Пример задания.

Расположите в порядке возрастания металлических свойств следующие элементы: As, Sb, Bi. Обоснуйте полученный ряд, исходя их строения этих элементов.

При решении этого задания у учащихся выстраивается логическая цепь рассуждений:

От чего зависят металлические свойства?

Металлические свойства зависят от способности отдавать электроны.

В каком случае они возрастают?

Металлические свойства возрастают с увеличением способности отдавать электроны.

Когда возрастает способность отдать электроны?

Чем меньше число электронов на внешнем слое, тем легче их отдать.

Это элементы одной группы – число валентных электронов на внешнем слое у них одинаково.

Способность отдавать электроны возрастает с увеличением атомного радиуса, так как уменьшается сила притяжения валентных электронов к ядру и увеличивается число электронных слоев.

Таким образом, если расположить в порядке возрастания заряда ядра их атома:

As – Sb – Bi

то при переходе от одного элемента к следующему число электронных слоев возрастает, при этом увеличивается атомный радиус и уменьшается сила притяжения валентных электронов. Увеличивается способность атомов отдавать электроны, то есть металлические свойства возрастают.

Педагогическое исследование о формировании умения у учащихся устанавливать причинно-следственные связи на уроках химии проводилось с 15 апреля по 20 мая 2021 года в Муниципальном автономном общеобразовательном учреждении «Медико-биологическом лицее» города Саратова в 8 классах общим количеством 50 человек. В контрольном классе были проведены традиционные уроки согласно

рабочей программе 8-ого класса по программе П.А. Оржековского с выполнением заданий из учебника. В экспериментальном классе уроки проводились по той же программе, но с применением разработанных нами заданий на каждом занятии.

На каждом этапе исследования проводился анализ количества работ, выполненных на отметку «неудовлетворительно», «удовлетворительно», «хорошо» и «отлично». Уровень умения устанавливать причинно-следственные связи у учащихся экспериментального класса систематически повышался, это свидетельствует количество правильно выполненных заданий: количество, работ, выполненных на отметку «неудовлетворительно» понизилось с 20% до 4%, на отметку «хорошо» и «отлично» повысилось с 54% до 66%. В контрольном классе умение решать задания на установление причинно-следственные связи практически не изменилось.

Результаты исследования дают основания полагать, что систематическое выполнение заданий, направленных на формирование умения устанавливать причинно-следственные связи, повышает уровень знаний обучающихся и их уровень овладения данным умением.

Литература

1. Приказ Минобрнауки РФ от 17 декабря 2010 г. № 1897 «Об утверждении федерального государственного образовательного стандарта основного общего образования»
2. Зуева, М.В. Развитие учащихся при обучении химии. // Пособие для учителей. М.: Просвещение, 1978. - 190 с.

ИЗУЧЕНИЕ ВОПРОСОВ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ В РАМКАХ ШКОЛЬНОГО КУРСА

Игнатьева А.С., Крылатова Я.Г.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, Астраханская, 83
E-mail: ignateva-anastasiya01@mail.ru

В соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом среднего полного образования к окончанию обучения у учащихся должны быть сформированы следующие предметные результаты обучения: «понимание роли химии в формировании кругозора и функциональной грамотности человека для решения практических задач», «владение правилами техники безопасности при использовании химических веществ», «сформированность умений прогнозировать, анализировать и оценивать с позиций экологической безопасности последствия бытовой и производственной деятельности человека, связанной с переработкой веществ». Данные результаты формируются при изучении вопросов прикладной химии и их изучение идет на протяжении всего курса химии. Владение данными результатами проверялось заданием 26 Единого государственного экзамена по химии.

По статистике количество выпускников, правильно решивших 26 задание невелико: в 2018 году – 33 %, в 2019 году – 58% и в 2020 году – 50%.

На основе опроса учащихся старших классов о темах, проверяемых 26 заданием ЕГЭ было выявлено, что большинство учащихся считают сложными такие вопросы как методы разделения и способы очистки веществ (76,9%), общие научные принципы химического производства (76,9%). Вопросом, не вызывающим затруднения, является правила работы в лаборатории.

В ходе опроса было выявлено, что для школьников 26 задание является одним из сложных в Едином государственном экзамене. Главной причиной является недостаточное количество знаний по данному вопросу.

После проведения анализа учебников с 8 по 11 класс была выявлена недостаточная освещенность вопросов применения веществ, промышленных способов их производств, описание и применение лабораторной посуды и оборудования.

На основе вышенаписанного, были выявлены предполагаемые причины низкого процента решения заданий прикладной химии:

- 1) недостаточная освещенность прикладных вопросов в учебниках;
- 2) недостаточно развитый кругозор учащихся.

В качестве решения данной проблемы можно предложить использование контекстных, интегрированных задач и информационных таблиц.

Например, при изучении темы «Промышленное производство аммиака» материал можно представить в виде таблицы с указанием названия аппарата и процессами, которые в нем происходят.

Название аппарата	Процесс
Трубопровод	Предварительно подготавливают азотно-водородную смесь в соотношении 1:3 и подают в трубопровод.
Турбокомпрессор	Турбокомпрессор используется для сжатия исходных газов, что приводит к повышению давления. Синтез аммиака, проводят при очень высоком давлении (15-30МПа).
Колонна синтеза	В колонне синтеза производится синтез аммиака. Азотно-водородная смесь проходит через полки с катализатором (губчатое железо с добавками оксидов алюминия, калия, кальция, кремния). Процесс синтеза протекает обратимо и является экзотермическим. Часть выделяющегося тепла расходуется на нагревание поступающей смеси с помощью теплообменников. Смесь, выходящая из колонны синтеза в холодильник, состоит из аммиака и азота и водорода, которые не прореагировали в ходе реакции. $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$
Холодильник	Смесь, выходящая из колонны синтеза, охлаждается, температура реакционной смеси снижается, аммиак переходит в жидкую фазу и смесь направляется в сепаратор.
Сепаратор	Реакционная смесь разделяется и жидкий аммиак отделяют от непрореагировавшего азота и водорода.
Циркуляционный насос	Циркуляционный насос возвращает не прореагировавшую смесь азота и водорода в контактный аппарат. Благодаря циркуляции удается довести использование азотоводородной смеси до 95%.

Таким образом, изучение вопросов прикладной химии в рамках школьного обучения является достаточно сложным процессом, который требует более детального рассмотрения. Грамотное и доступное изложение материала способствует развитию и усвоению у школьников знаний в области прикладной химии.

РАЗНОУРОВНЕВЫЕ ЗАДАНИЯ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ГЕНЕТИЧЕСКОЙ СВЯЗИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Инщина Т.В.¹, Филатова А.А.²

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

410012, г. Саратов, ул. Астраханская 83

E-mail: tania912@mail.ru

²МОУ «Средняя школа №6»

410017, г. Саратов, ул. Симбирцева 34

При обучении химии, педагогу следует учитывать специфику данного предмета. Некоторые школьники усваивают химию с большими трудностями, а другие проявляют выраженные способности к изучению данного предмета. В сложившейся ситуации педагогу важно оценить индивидуальный темп их развития и сформировать положительное отношение к предмету.

Одним из способов решения данной проблемы можно предложить дифференциацию, то есть учитель использует задания, отличающиеся объемом заложенного в них материала – разноуровневые задания. Задания разного уровня сложности особенно актуальны при проведении уроков в классе с углубленным изучением химии. Они могут быть построены на многоуровневом планировании результатов обязательной подготовки учащихся (усвоение базовых знаний) и формировании повышенных уровней овладения материалом. Педагог тем самым дает учащимся право и возможность выбирать уровень обучения, адекватно оценить знания и в последующем выбрать профиль для получения высшей степени образования.

Остается открытым вопрос, сколько уровней заданий стоит выделять и разрабатывать учителю. Например, руководитель московского центра «Образование для всех» В.В.Фирсов предлагает вести 2 уровня (обязательный и для интересующихся предметом), академик РАО проф. В. Д. Шадриков – 6 уровней сложности. Нам кажется более разумным мнение проф. В.В.Гузеева, сторонника трехуровневой дифференциации заданий, что позволит разграничить их по основным уровням освоения предмета - удовлетворительный, хороший и отличный.

Выполнение первого уровня заданий отвечает удовлетворительному уровню владения химическими понятиями. Если учащиеся путем

узнавания и по случайным признакам, решают шаблонные задания, то это соответствует минимальным базовым знаниям.

Задания второго уровня подразумевают решение подзадач, выявление схожих признаков и фактов, оценки влияния условий на направление реакции. Такой уровень овладения материалом можно охарактеризовать как хороший.

Однако можно встретить учеников, которые глубоко интересуются предметом, могут решать задания несколькими способами, находя скрытые связи и делая самостоятельные выводы, предсказывая решение нестандартных ситуаций. Для таких учащихся необходим третий уровень заданий, которые можно назвать продвинутыми и оценить их уровень подготовки как отличный.

При выборе темы для разработки дифференцированных заданий, нами было обращено внимание на изучение генетической связи органических соединений в школьном курсе. Данная тема в школьных учебниках редко выделена в отдельный параграф, либо представлена, сжато на форзаце учебника. Также нет единой схемы подачи данного материала, однако данные знания проверяются у школьников профильных классов при написании ЕГЭ в 33 заданиях в 2021 г.

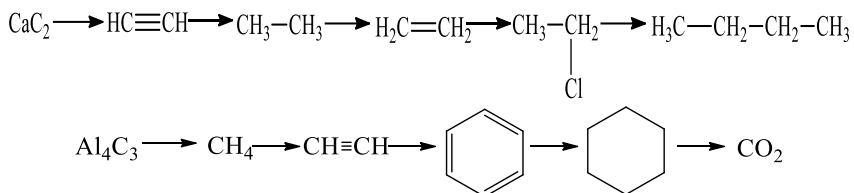
Согласно данным ФИПИ в методических рекомендациях для учителей, подготовленных на основе анализа типичных ошибок участников ЕГЭ 2021 года, эти задания были выполнены в среднем 34.8% участниками экзамена. Максимальный балл за выполнение получили лишь 15.8% экзаменуемых. Разработчиками был сделан вывод, что с заданиями 33 второй части экзаменационной работы хорошо и отлично справляются только ученики групп с отличной (первичный балл: 48–58; тестовый балл: 82–100) и хорошей подготовкой (первичный балл: 31–47; тестовый балл: 61–80).

Таким образом, остается актуальным вопрос о качестве формируемых знаний по данной теме у учащихся. Нами был разработан комплект заданий на тему «Генетическая связь органических соединений в ряду углеводов». Комплект содержит 3 уровня заданий по 20 цепочек превращений для каждого из них. В статье приведены лишь некоторые возможные вариации.

Уровень 1 (минимальный)

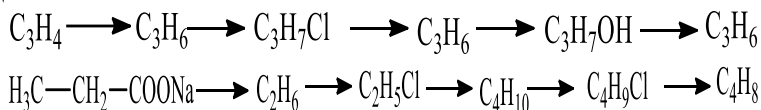
Задания построены на примерах цепочек превращений с привлечением основных типов химических реакций и способов получения для углеводов. Все вещества представлены в виде структурных формул и известны. Цепочки первого уровня способствуют закреплению

фактологического материала, тренируют навыки анализа строения и свойств органических веществ.



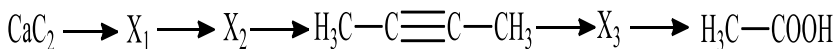
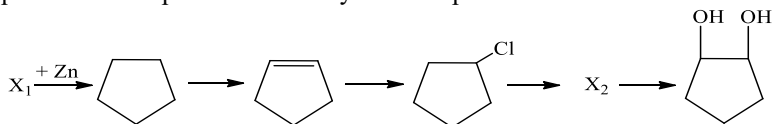
Уровень 2 (общий)

Задания включают цепочки превращений с брутто формулами веществ, более сложные химические реакции (реакции изомеризации, именные реакции и т.д.). Также может присутствовать одно неизвестное соединение.



Уровень 3 (продвинутый)

Задания содержат цепочки превращений с несколькими неизвестными веществами, практически значимыми представителями данных классов соединений, указанием тривиальных названий, использованием реакций, направление которых зависит от условий протекания.



Таким образом, использование данного комплекта на уроках химии, позволит сделать ведение уроков интересным для всех учащихся, вовлекая их в образовательный процесс, удовлетворит потребности каждого ученика в соответствии с его способностями, научит адекватно оценивать свои текущие знания. Улучшит качество подготовки за счет решения заданий, выходящих за рамки форматов и моделей, встречающихся в экзаменационных работах. Итогом дифференцированного подхода к обучению учащихся на уроках химии может стать рост познавательного интереса к предмету.

ОРГАНИЗАЦИЯ И ПРОВЕДЕНИЕ ВНЕУРОЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПО ХИМИИ

Искалиева О.Б., Акмаева Т.А., Кожина Л.Ф.

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

Внеурочная деятельность обладает уникальным свойством – она способна заинтересовать, удовлетворить любознательность, сформировать и развить творческие способности обучающихся. Она разнообразна по видам и содержанию. Химия как предмет не пользуется у учащихся популярностью. Многие не понимают химического языка, пытаются заучивать формулы и уравнения реакций, не считают ее дисциплиной, которая необходима им при обучении и при выборе предстоящей профессиональной деятельности. Подтверждением является малый процент учащихся (~12% по РФ), которые выбирают химию как экзамен, необходимый для дальнейшего обучения. Основная причина формирования такого ошибочного мнения обусловлена резким сокращением учебных часов в программе обучения и практически полным отсутствием демонстрационного эксперимента и лабораторных работ на уроках. Внеурочная работа осуществляется в свободное время и призвана организовать досуг учащихся для развития их кругозора и эрудиции. С одной стороны, такой вид работы должен быть в какой-то степени продолжением процесса обучения, а с другой стороны факты, знания химии, объяснения химических явлений в окружающей жизни требуют выхода за рамки учебной программы. Поскольку только в этом случае обучающиеся приобретают умения и навыки, анализируют наблюдаемые явления, пытаются сравнивать получаемые результаты с данными литературы и знаниями, полученными при изучении других дисциплин. При этом возможно обсуждение наблюдаемого с различных точек зрения, что способствует более полному и правильному восприятию реальной действительности.

Особенностью организации внеурочной деятельности является инициатива учителя (его желание и готовность вызвать интерес учащихся к изучаемой дисциплине). Личность учителя - основной фактор, влияющий на отношение учащихся к процессу обучения. Если «горит» учитель, то «загорается» и развивается интерес обучающегося. Необходимо создание условий проявления инициативы, интереса и

творческого порыва учащихся, т.е. инициатива учителя не должна подавлять интересы и желания учащихся. Как известно, процесс обучения происходит более интенсивно и результативно, когда учащимся интересно на уроках химии. Интерес не возникает при выполнении работы без желания и по принуждению. Стоит отметить также особенности организации и проведения внеурочной работы в различных образовательных учреждениях. Учащиеся, проживающие в крупных городах, обладают возможностью участия во внеурочной деятельности, организованной, как внутри общеобразовательного учреждения, так и во внеурочной деятельности, организованной и основанной на совместном использовании внутренних ресурсов общеобразовательного учреждения и учреждений дополнительного образования, культуры, спорта и прочее, имеющихся в данном регионе. Возможности учащихся, обучающихся в школах малых городов, рабочих поселков и сел, сильно ограничены. Они в основном принимают участие в работе, которую организует непосредственно учитель-предметник. Влияние личности учителя и школы проявляется в большей степени. И учителю, работающему в такой школе, необходимо это учитывать.

Село Александров-Гай является крупным населенным пунктом Александрово-Гайского района в юго-восточной части Саратовской области; расположено на расстоянии в 268 км от областного центра г. Саратов. Численность населенного пункта составляет в настоящее время около 15000 человек. В селе имеется 3 школы. При прохождении педагогической практики в МБОУ СОШ №2 была организована групповая внеурочная деятельность с учащимися 8 класса по химии с целью развития познавательного интереса и мотивации к изучению химии. Учащиеся высказали желание поэкспериментировать с мороженым – пищевым продуктом, который потребляет каждый. Знаний учащихся недостаточно для проведения такого эксперимента. Но и отказать учащимся на основании отсутствия у них необходимых химических знаний нельзя.

Видов мороженого много, основным компонентом продукта являются белки и углеводы (состав указан на этикетке). Понятие «белки» знакомо учащимся из бытовой жизни. Каждый человек использует куриные яйца как питательный высококалорийный продукт и знает, что яйцо состоит из желтка и белка. На основе этого учащиеся понимают, что белок – вещество, которое вырабатывается живым организмом и является представителем определенного класса органических соединений. Прежде чем приступить к исследованию мороженого, необходимо провести с

учащимися качественные реакции на индивидуальные органические вещества – белки, углеводы (глюкозу), жиры (растительные).

Отделив белок от желтка, можно приготовить водный раствор белка, профильтровать и продемонстрировать качественную реакцию на белок, основанную на взаимодействии водного раствора белка со свежеполученным гидроксидом меди (II). Следует обратить внимание учащихся на появление характерной окраски продукта реакции и растворение осадка гидроксида. Функциональные группы, присутствующие в глюкозе и определяющие свойства класса углеводов обнаруживаем с помощью реагента гидроксида меди (II). Учащиеся еще не могут охарактеризовать сущность происходящих химических превращений, поэтому следует обратить их внимание на признаки химических явлений – образование раствора ярко голубого цвета при комнатной температуре и образование осадка оранжево-красного цвета при нагревании. Таким образом, свежеполученный гидроксид меди (II) позволяет обнаружить различные функциональные группы в глюкозе. При этом необходимо отметить различия в условиях проведения эксперимента. Реакция обнаружения белка проводится при комнатной температуре. Реакция на углеводы – сначала без нагревания, потом при нагревании. Растительные жиры обесцвечивают растворы перманганата калия или иодной воды.

После этого можно провести исследование химического состава мороженого (белого по цвету, чтобы вещества-красители не оказывали мешающего действия на проведение эксперимента). Внимательно изучаем состав продукта, указанный на этикетке и убеждаемся, что основные компоненты выбранного сорта мороженого – белки, углеводы, жиры. Для приготовления исследуемого раствора помещаем небольшое количество мороженого (~ 0,5 чайной ложки) в химический стакан, добавляем воды (~50 мл), тщательно перемешиваем и фильтруем. Полученный раствор используем для проведения качественных реакций.

Таким образом, предлагаемая технология позволяет научно и доступно с учетом возрастных особенностей и имеющегося объема химических знаний провести исследование химического состава мороженого учащимися 8 классов; сформировать начальные навыки проведения безопасного химического эксперимента.

Список литературы

Исаев Д. С. Современные подходы к организации внеурочной работы с учащимися / Д.С. Исаев, М.С. Пак // Химия в школе. – 2018. - №2. – с. 54 – 57.

ХИМИЯ ВСЕГДА С НАМИ – НАБЛЮДАЕМ, СРАВНИВАЕМ, АНАЛИЗИРУЕМ

Ищенко Н.А., Кожина Л.Ф.

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

Учащиеся на уроках нового для них предмета «Химия» ожидают, что на каждом занятии будут проводить эффектные и красочные опыты. Однако их ожидает разочарование. Процесс модернизации образования вызвал сокращение учебного времени на обучение и сокращение химического эксперимента, что привело к падению мотивации обучения и снижению уровня базовой функциональной грамотности обучающихся. Изменить сложившуюся ситуацию можно за счет увеличения доли внеурочной работы в деятельности преподавателя предметника. Для проведения занятий такого вида на начальном этапе обучения необязательно наличие у школьников определенного объема химических знаний. Можно использовать природное любопытство и любознательность учащихся [1]. Оглянитесь вокруг, и вы увидите, что химические явления окружают нас в повседневной жизни.

Например, многие любят пить стакан черного чая. Приготовив заварку чая, обратите внимание на вкус и цвет этого напитка. А что произойдет, если в чай добавить ломтик лимона? Название «чайная сода» также знакомо многим из нас, всегда имеется на кухне под названием «пищевая сода». Добавим небольшое количество этого вещества в чайную заварку. Какие изменения в окраске раствора можно отметить? Какой можно сделать вывод? Учащиеся не знают формул органических соединений, присутствующих в чае (чайном листе) и обуславливающих окраску заварки чая, но могут наблюдать происходящие изменения окраски. И сделать вывод, что чай – природный кислотно-основной индикатор, поскольку меняет окраску в зависимости от наличия кислоты или щелочи в растворе.

Как известно, изменение окраски – это признак химических превращений. Наибольшее количество информации человек получает с помощью зрения. Следовательно, именно признаки химических реакций можно использовать как зрелищный фактор занимательности проводимых экспериментов. Студенты будущие учителя химии должны владеть навыками организации и проведения внеурочной работы, и в частности,

выполнения химического эксперимента. Эффектный и красивый химический эксперимент – это единственное на начальном этапе изучения химии, что интересно учащимся. Переходя от демонстрационного эксперимента к индивидуальному, выполняемому непосредственно учащимся, можно управлять процессом обучения [2].

В период педагогической практики (3 курс) студенты приобретают первый педагогический опыт общения со школьниками. Внеурочная работа позволяет студенту проявить свои творческие способности и индивидуальность (см. рис. 1).



Рисунок 1 – Игра «Расшифруй и отгадай» (зашифрована загадка: «Гладкое, душистое, моет чисто!», ответ на загадку: «Мыло»)

Многие из обучающихся знают, что существуют экспресс-методы анализа, основанные на применении тест-полосок (например, определение уровня сахара в крови при диабете). Такие тест полоски имеются и у химиков. Универсальные индикаторные полоски позволяют определить среду раствора. Для этого достаточно смочить полоску 1-2 каплями исследуемого раствора и сравнить окраску влажного пятна с окраской стандартной шкалы, приведенной на упаковке универсальной индикаторной бумаги.

Каждый человек с раннего детства моет руки, придя с улицы, или садясь за стол для приема пищи. Все это кажется настолько естественным, что вы и не предполагаете, что проводите индивидуальный химический эксперимент. Мыло - моющее средство, которое известно человеку уже очень давно, используется для очищения кожи и ухода за ней. Смочив руки водой, человек берет кусок мыла и создает мыльную пену. Этот процесс соответствует химическим явлениям: растворению мыла в воде и взаимодействию мыла с водой с образованием щелочной среды. Смочив полоску универсальной индикаторной бумаги полученным раствором,

можно убедиться, что мыльный раствор имеет основную (щелочную среду). Произошло изменение окраски универсального индикатора. Это подтверждает протекание химического процесса при взаимодействии мыла с водой. Если мыть руки горячей водой, то мыльный раствор образует более щелочную среду, что можно обнаружить с помощью индикаторной полоски.

На 1 см² кожи может находиться до 3 млн различных микроорганизмов. Выделения сальных и потовых желез создают благоприятную среду для размножения микробов. В щелочной среде происходит расщепление жировых выделений (химический процесс) и гибель бактерий; под струей воды происходит удаление продуктов разложения с поверхности кожи. Следовательно, мыло обладает моющим действием и антисептическими свойствами.

Если вы наблюдательны, то увидите протекание химических процессов на каждом шагу: коррозия (разрушение) металлических оград – взаимодействие металла с кислородом воздуха и водой, видимый признак – появление ржавчины; наличие «медной патины» зеленого цвета на поверхности бронзовых памятников и медных крышах – взаимодействие меди с углекислым газом воздуха и водой; потемнение изделий из серебра (украшений, столовых приборов) – взаимодействие серебра с кислородом воздуха и влажным сероводородом, присутствующим в воздухе из-за процессов горения топлива и гниения мусора. Учитель должен помочь учащимся увидеть многообразие химических явлений в окружающей жизни. Вот тогда учащиеся смогут обнаружить и объяснить наблюдаемые явления, используя приобретаемые на уроках химические знания [3].

Изучение химии: владение химическим языком; составление формул простых и сложных химических соединений; составление уравнений химических реакций, подтверждающих свойства веществ (кислотно-основные, окислительно-восстановительные) необходимо для понимания и осознанного объяснения происходящих в окружающей реальности химических явлений.

Литература

1. Минченков, Е.Е. Проблемы наглядности в обучении химии // Научный результат. Педагогика и психология образования. – 2017. - Т.3., №1. с. 38-45.
2. Исаев, Д.С. О концептуальных основах инновационной внеурочной деятельности / Д.С. Исаев, М.С. Пак // Химия в школе. – 2020. - №3. – с. 57-62.
3. Халикова, Ф. Д. О способах формирования осознанной мотивации к изучению химии / Ф. Д. Халикова // Химия в школе. – 2018. – №9. – с. 22 – 24.

СОСТАВЛЕНИЕ MIND-КАРТ НА УРОКАХ ХИМИИ КАК СРЕДСТВО СИСТЕМАТИЗАЦИИ ЗНАНИЙ

Калиничева Т.А., Крылатова Я.Г.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, Астраханская, 83
E-mail: tany.9999@mail.ru

Теорию карт ума (Mind-карт) [1] разработал Тони Бьюзен, они называются в разных переводах как: карты разума, карты мыслей, карты памяти, ассоциативные карты, интеллект-карты, схемы мышления. Обосновано это тем, что процесс мышления моделируют в графической форме.

Mind-карты оформляют в виде схемы, которая похожа на дерево. На ней рисуют фразы, мысли, идеи, задачи либо различную подобную информацию, которая отделяется от одной ключевой идеи в центре, который служит основной темой урока. Mind-карты— один из наиболее результативных инструментов управления личными знаниями.

Подобный метод строения данных наиболее характерен работе обоих полушарий головного мозга. Одним из отличительных качеств функционирования правого полушария считается образная обработка информации, что дает возможность анализировать проблему в целом, а левое полушарие отвечает за логическое рассмотрение.

Такая конструкция разрешает педагогу отчетливо демонстрировать себе суть и логику изложения абсолютно всех вопросов изучаемого раздела и скомпоновать не только сущность, но и очередность уроков на различных стадиях освоения темы. При этом данная работа может реализоваться не только на стадии подготовки (планирования) учебного материала, но и длиться в процессе прямой разработки отдельных уроков и систем уроков согласно изучаемой теме.

Таким способом, путем оптимизации хода развития умений ценностно-смыслового структурирования учебной информации организуется

активность педагога и обучающихся на всех стадиях образовательного процесса: при изучении нового материала; его усвоении; воспроизведении выученного; применении новых знаний [2].

Ментальные карты позволяют фиксировать сведения в простой и свободной форме, выполненная в цвете и образах, становится легкой для запоминания (так как работают оба полушария мозга) и повторения, при этом активизируется творческая деятельность, что помогает отыскать неординарные пути решения проблемы, при этом несложно отметить взаимосвязь между пунктами карты, легче объединить сходные элементы.

Практически в любой работе с информацией уместно использование Mind-карт: они помогают структурировать большой объем материала, создать и лучше запомнить закономерные взаимосвязи явлений.

Необходимо понимать, что Mind-карта — это сугубо субъективная вещь, которая обязана быть ясна только её составителю.

Вследствие визуализации процессов мышления использование интеллект-карт позволяет: развивать ЗУНы (предметная область), формировать компетентности (метапредметная область): информационную, коммуникативную, индивидуальную, регулятивную, диагностировать сформированность ЗУНов и компетентностей, исследовать предметное содержание, визуализировать ход мышления, визуализировать методы деятельности, создавать учебно-познавательную деятельность, регулировать учебно-познавательную работу, систематизировать и обобщать предметное содержание, вести подготовку к итоговой аттестации, регулировать свою деятельность.

Литература

1. Бьюзен, Т. Интеллект-карты / Т. Бьюзен. – М.: МИФ, 2019. – 208 с.
2. Манвелов, Н. С. Оптимизация процесса ценностно-смыслового структурирования учебной информации// Теория и практика общественного развития. – 2014. – №4. –С.127-130.

СИСТЕМА ЗАДАНИЙ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ УМЕНИЯ У УЧАЩИХСЯ РАБОТЫ С ИНФОРМАЦИЕЙ НА УРОКАХ ХИМИИ

Козинцева О.В., Крылатова Я.Г.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, Астраханская, 83
E-mail: ofeliatengell2999@gmail.com

В современном мире нас повсюду окружает огромное количество информации, с каждым годом её становится всё больше. На ряду с доступностью информации современный мир столкнулся с некоторыми проблемами, такими как её избыточность и недостоверность. Ранее у школьников такой проблемы не возникало, ведь долгое время учитель являлся одним из главных источников информации. У учащихся не было необходимости работать с информацией как таковой, ведь им предоставлялся готовый ответ на все вопросы, но современные условия предполагают, что роль учителя – это роль помощника, наставника. В этих условиях на первый план у учащихся выходит умение работать с различными источниками информации. В соответствии с ФГОС ООО [1] второго поколения одной из задач учителя является формирование умения работать с информацией у учащихся, поэтому задачей ученика является научиться работать с информацией, представленной в различном виде.

В соответствии с перспективной моделью ЕГЭ 2022-2023гг., новые задания будут проверять также и метапредметные результаты обучения. Это подтверждает актуальность затронутой нами проблемы.

Умение создавать, применять и преобразовывать знаки и символы, модели и схемы для решения учебных и познавательных задач является одним из пунктов (п. 7) метапредметных результатов обучения федерального государственного образовательного стандарта основного общего образования (ФГОС ООО).

Восприятие информации подростками меняется по мере их взросления, восприятие информации напрямую зависит от ведущей модальности восприятия и ряда психо-физиологических особенностей подростка: его настроения в зависимости от ситуации в семье, в школьном коллективе, в коллективе его круга общения, в зависимости от гормонального фона и межличностных отношений романтического характера. Также было отмечено, что большинство современных подростков обладает клиповостью мышления и предпочитают воспринимать информацию в визуальном виде, а средством контроля выбирают тестирование [2].

Нами были разработаны задания, позволяющие сформировать у учащихся умение работать с информацией в таблично-графической и иллюстративной форме по темам школьного курса химии: «Аммиак»; «Соли аммония»; «Кислородсодержащие соединения азота»; «Фосфор и его соединения»; «Углерод»; «Кислородсодержащие соединения углерода»; «Кремний и его соединения».

Примеры заданий по теме «Аммиак»: Задание 1

Рассмотрите таблицу. С чем связано изменение длин связи Э – Н?

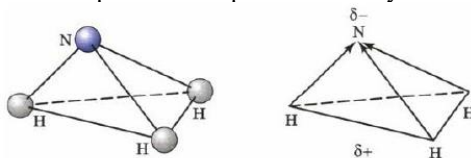
Формула вещества	Длина связи Э – Н (нм)
NH_3	0,101
H_2O	0,96
H_2S	0,135
HCl	0,128

При решении задания 1 учащиеся соотносят длину связи с радиусом атома. Извлекают информацию, представленную в табличной форме.

Развитие коммуникативной компетенции на примере задания 2. Рассказ о строении молекулы аммиака по рисунку. Из рисунка учащиеся извлекают информацию о строении молекулы аммиака и формулируют ответ.

Задание 2

По рисунку составьте рассказ о строении молекулы аммиака.



Примером задания для формирования умения у учащихся извлекать информацию из текстовой в табличную форму служит задание 3.

1. Заполните таблицу

Химические свойства аммиака	
Аммиак (по характеру взаимодействия) –	
Взаимодействие с водой	
Взаимодействие с кислотами	
Взаимодействие с солями	
Горение	
Взаимодействие с окислителями	

Нами было проведено исследование в МОУ СОШ № 1 Фрунзенского района города Саратова среди учащихся 9-х классов. Были выделены контрольный и экспериментальный классы. Результаты успеваемости обоих классов были схожими, у обоих классов уроки вел один и тот же преподаватель. Исходя из этого, изначально учащиеся в разных классах находились в одинаковых условиях.

В контрольном классе были проведены традиционные уроки согласно рабочей программе 9-ого класса по учебнику О.С. Габриеляна. В начале, середине и конце эксперимента учащимся давались задания с целью проверки их уровня способности работы с информацией, представленной в таблично-графической и иллюстративной форме для решения заданий. В экспериментальном классе уроки проводились по той же программе с применением разработанных нами заданий на каждом занятии.

Уровень умения работать с информацией в таблично-графической и иллюстративной форме при решении заданий у учащихся экспериментального класса систематически повышался, о чём свидетельствует повышение успеваемости: работ, выполненных на отметку «Неудовлетворительно» к концу исследования не осталось. Количество работ, выполненных на отметку «удовлетворительно» удалось понизить с 53% до 13%, на отметку «хорошо» удалось повысить с 27% до 54% и работ, выполненных на отметку «отлично» повысилось с 0% до 33%. Уровень умения работать с информацией в таблично-графической и иллюстративной форме при решении заданий у учащихся контрольного класса практически не изменился.

Таким образом, систематическое выполнение заданий, направленных на умения работать с информацией в таблично-графической и иллюстративной форме, повышают знаний обучающихся и их уровень овладения метапредметными результатами обучения

Литература

1. Приказ Минобрнауки РФ от 17 декабря 2010 г. № 1897 «Об утверждении федерального государственного образовательного стандарта основного общего образования»
2. Николаева, И. А., Гаврилушкин, С. А., Гурылева, Л. В. Особенности восприятия информации подростками, обучающимися в сфере дополнительного образования// Человеческий капитал. – 2020. – № 5 (137). – С. 217-229.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОНЯТИЙНОГО МЫШЛЕНИЯ УЧАЩИХСЯ НА УРОКАХ ХИМИИ

Ломовцев М.В., Крылатова Я.Г.

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

В соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом основного общего образования [1] обучающиеся должны уметь определять понятия, создавать обобщения, устанавливать аналогии и причинно-следственные связи, строить логическое рассуждение, умозаключение и делать выводы.

Формирование понятийного мышления обучающихся является одной из самых острых проблем системы отечественного образования. У школьников наблюдается низкий уровень его сформированности, что связано с непониманием смысла определения понятия, их формальным усвоением, неумением применить то или иное понятие на практике и, как следствие, низкий уровень способности решать практические задачи в конкретной тематической области.

Процесс формирования понятийного мышления обучающихся – важная составляющая преподавания химии в школе. Любой предмет, изучаемый школьниками, имеет определённую структуру, основанную на наборе понятий и терминов. Эффективность изучения предмета во многом зависит от понятийного аппарата, которым владеет учащийся. Навыки и умения во многих случаях базируются на предшествующих понятиях. Несформированное понятийное мышление у школьника, при котором он не понимает истинную логику предмета, делает невозможным понимание данного предмета из-за его структуры и значения. Бездумное заучивание, списывание и копирование не даёт понимания изучаемого предмета.

В качестве последовательности формирования понятийного мышления можно привести следующую последовательность: поиск определения понятия в тексте → определение существенных и отличительных признаков понятия → работа по определению понятия через сравнение → работа по исключению лишнего понятия → поиск определения понятия через его первоначальный (истинный) смысл → классификация терминов и понятий → применение всех видов словарной работы.

Например, при изучении темы «Оксиды» можно выстроить следующую последовательность: ученики находят определение понятия «Оксиды – это сложные соединения, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород в степени окисления –2». Затем учитель дает им задание:

Даны формулы веществ: O_2 , H_2O , KOH , H_2SO_4 , Al_2O_3 , Mg_3N_2 , NH_3 , SO_2 , BaO_2 , $Cu(OH)_2$, H_2 , P_4 , OF_2 , CO , PH_3 , $Fe(OH)_3$, HCN .

1. Выберите из указанных формул веществ формулы сложных веществ (заполните колонку 1 таблицы).

2. Выберите из формул веществ бинарные соединения (заполните колонку 2 таблицы).

3. Выберите из формул веществ те, что содержат в своем составе кислород (заполните колонку 3 таблицы).

4. Выберите из формул веществ, в которых кислород имеет степень окисления -2 (заполните колонку 4 таблицы)

5. Выберите из формул веществ те, что содержат все вышеперечисленные признаки (заполните колонку 5).

сложные соединения	бинарные соединения (состоят из двух элементов)	содержат кислород	кислород в степени окисления -2	все перечисленные признаки
1	2	3	4	5

Решение подобных заданий позволит учащимся устанавливать взаимосвязь понятий, что способствует быстрой способности находить логику между явлениями и видеть закономерности.

Литература

1. Приказ Минобрнауки РФ от 17 декабря 2010 г. № 1897 «Об утверждении федерального государственного образовательного стандарта основного общего образования»

КОНТЕКСТНЫЕ ЗАДАЧИ ПРИ ОБУЧЕНИИ ХИМИИ

Феоктистова А.А., Кожина Л.Ф.

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

*Ум заключается не только в знании,
но и в умении прилагать знания на деле.
Аристотель*

Согласно опубликованным результатам PISA-2018 учащиеся российских школ без проблем выполняют задания на воспроизведение знаний, но испытывают трудности при применении теоретических знаний при решении конкретных практических задач [1].

Для формирования у учащихся функциональной грамотности, которая является одним из ключевых компонентов современного образования, необходимо использование заданий, требующих интеграции химической теории и практики. Для достижения поставленной задачи целесообразно использовать методы и средства активного обучения, одним из которых являются контекстные задачи.

Контекстная задача – это задача мотивационного характера, в условии которой описана конкретная жизненная ситуация, коррелирующая с имеющимся жизненным опытом учащихся [2].

При решении контекстных задач происходит переплетение интересных фактов и жизненных явлений, химической теории и экспериментальных увлечений учащихся в процессе поиска обоснованного ответа. Такой подход позволяет проводить изучение теоретического материала более глубоко и осознанно, а также развивает желание экспериментировать у каждого обучающегося. Химическое содержание задачи связано с различными направлениями науки и основано на жизненной ситуации и поэтому не имеет типового решения по алгоритму. В процессе проведения внеурочной работы при решении задач нами было апробировано выполнение учащимися такого вида деятельности. В качестве примера мы использовали жизненную ситуацию – наличие серебряных изделий практически у каждого человека – кольца, цепочки, браслета или другого какого-либо предмета.

Потеря блеска или потемнение поверхности - специфическая особенность изделий из серебра. Любое серебряное изделие чернеет, однако иногда это происходит не сразу, а иногда очень быстро. Потемнение изделий из серебра зависит от концентрации примесей в серебряном сплаве: чем больше примесей, тем быстрее происходит этот процесс. Под воздействием окружающей среды и при соприкосновении с кожным покровом тела человека многие отмечали, что серебряные цепочки и подвески темнеют быстрее, чем кольца. Это объясняется тем, что на шее и в области декольте чаще происходит потоотделение и его состав отличается от других частей тела. Пот способствует окислению серебряного сплава, поэтому в месте наибольшего контакта, серебро и будет темнеть быстрее. Многие отмечали также, что серебро темнеет после контакта с косметическими средствами ухода за кожей. Вероятно, в составе этих средств присутствуют соединения серы, которые способствуют образованию темного налёта. Аналогичный эффект оказывают средства бытовой химии – жидкости для мытья посуды, полов, стиральные порошки и прочее. Поэтому при работе с этими средствами серебряные украшения лучше снимать. Для того чтобы серебро не теряло свой первоначальный вид, за ним необходимо правильно ухаживать: чистить и полировать.

Вопросы и задания:

- Приведите примеры фотографий различных изделий из серебра. Почему серебро нашло широкое применение для изготовления указанных изделий?
- Как можно доказать наличие серебра в составе приобретенного украшения? Для этого используют качественную реакцию – взаимодействия серебра с определенными реагентами. Знакома ли вам данная реакция? Если имеется лом серебра, то растворите его в разбавленной азотной кислоте и используйте для проведения химических экспериментов.
- Серебряные кувшины из серебра использовались для длительного хранения воды, чем это обусловлено? Почему появилась традиция дарить новорожденному младенцу серебряную ложку на «зубок»? С какой целью в сосуд с водой на некоторое время помещают серебряную подвеску на цепочке?
- Какой основной недостаток отмечают пользователи при использовании столового серебра? Какой химический процесс при этом протекает? Что является признаком химического взаимодействия? Напишите уравнение химической реакции, соответствующее данному процессу. Какие факторы

влияют на потемнение столового серебра? Какие соединения серебра при этом образуются? Приведите справочные данные о растворимости образующихся веществ.

- Предложите способы удаления потемнения с поверхности изделия из серебра. Запишите уравнения химических реакций, протекающих при этом. Насколько этот способ является эффективным?

- Проведите экспериментально чистку изделия из серебра.

Одним из способов чистки серебра является: использование средства для мытья окон. Предлагается нанести небольшое количество средства на мягкую ткань и почистить изделия. Затем промыть водой и протереть чистой, сухой тканью. Посмотрите на состав используемого средства и оцените возможность протекания химического процесса при его применении.

Почему некоторые используют раствор нашатырного спирта или предлагают воспользоваться зубной пастой? Выскажите свое мнение о возможности такого способа удаления темного налета с поверхности серебра. Какие компоненты входят в состав зубной пасты? Тип метода проводимой при этой чистки?

Помимо старых и проверенных временем методов чистки, появились и специальные средства, изготовленные для этой цели.

В процессе такой деятельности у учащихся создаются условия для развития и формирования навыков безопасной работы с веществами, которые используются в повседневной жизни, реализуются взаимосвязи человека с различными химическими явлениями реальной действительности [3]. Поскольку для обоснования ответа на поставленные вопросы отсутствует типовое решение, то учащимся разрешается пользование ресурсами интернета и учебников, что стимулирует обучающихся к поиску и анализу получаемой информации [4].

Литература

1. PISA (Международная программа по оценке образовательных достижений учащихся) // ФИОКО URL: <https://fioco.ru/pisa> (дата обращения: 24.09.2021).
2. Журин А.А. Особенности заданий для диагностики метапредметных результатов и их конструирование // сборник Естественнонаучное образование: проблемы оценки качества. - Москва: Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (Химический факультет), 2018. - С. 99-115.
3. Ахметов М.А. Секреты контекстной задачи // Школьные технологии. 2017. №1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sekrety-kontekstnoy-zadachi> (дата обращения: 27.09.2021).
4. Контекстные задачи по химии / И. В. Чудинова, Н. В. Комозина, И. Н. Кулишова. – Кемерово : Издательство КРИПКиПРО, 2020. – 73 с. – ISBN 978-5-7148-0703-9.

Секция
ХИМИЧЕСКАЯ И ПРОМЫШЛЕННАЯ
БЕЗОПАСНОСТЬ

БЕЗОПАСНОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Галягин П.С., Свешникова Е.С.

ФГБОУ ВО "Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского"
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, I корпус
E-mail: petrgal22@yandex.ru

Процесс каталитического крекинга предназначен для получения компонентов высокооктанового бензина, сырья для нефтехимического синтеза и сжиженных ценных газов, (преимущественно изостроения). Кроме того, в процессе каталитического крекинга получают легкий и тяжелый газойли с высоким содержанием полициклических аренов. Сырьем процесса традиционно является вакуумный газойль состава 350-500°C. Установка каталитического крекинга преобразует сырье, которое обладает взрывопожароопасными свойствами. Взрывоопасность установок нефтепереработки обуславливается параметрами технологического процесса, а также физико-химическими свойствами используемых углеводородов и их смесей[1].

Проведение процесса крекинга в оптимальных условиях заключается в обеспечении максимального протекания желательных реакций для получения максимального выхода целевых продуктов с более высокими показателями качества.

В практической реализации процесса каталитического крекинга определяющую роль играют три фактора:

1. Сырье (фракционный и химический состав), в том числе наличие предварительной гидроочистки.

2. Катализатор.

3. Технология процесса в сочетании с определением конструкции и компоновкой реакторно-регенераторного блока.

Для проведения процесса каталитического крекинга в оптимальных условиях необходимо с учетом аппаратурного оформления четко знать влияние технологических параметров на процесс, их взаимосвязь.

По данным всероссийского научно-исследовательского института противопожарной обороны результаты анализа количества взрывов и пожаров на объектах нефтепереработки показывают, что их общее число увеличилось более чем в 2 раза[2]. Наиболее крупные аварии, которые сопровождались пожарами и взрывами на нефтеперерабатывающем производстве в большинстве случаев

происходят из-за утечек горючей жидкости или углеводородного газа, возникающие по следующим причинам:

1.Нарушение правил пожарной безопасности и техники безопасности – 33%

2.Некачественный монтаж оборудования и некачественный ремонт – 22%

3.Некачественная молниезащита оборудования – 13%

4.Нарушение норм технологического регламента – 11%

5.Износ оборудования – 8%

6.Недостаточно качественные фланцевые соединения и сальниковые уплотнения – 11%

7.Прочие причины – 2%

Оценка риска объектов НПЗ заключается в исследовании опасностей технологических установок при возникновении аварийных ситуаций и определении возможных последствий с целью разработки необходимых мер по управлению риском (выработка плана действий при опасных ситуациях, организационно-технических мероприятий по уменьшению вероятностей аварий и последствий от них). Для проведения количественной оценки риска требуются данные о надежности функционирования арматурных и регулирующих устройств, контрольно-измерительной аппаратуры и других элементов оборудования.

Используя специальные формулы можно рассчитать удельные частоты образования отверстий в трубопроводах и удельные частоты обрывов трубопроводов.

Удельная частота обрывов трубопроводов определяется по следующей формуле:

$$F=10^{-(5.56+0.0064D)}$$

где F - удельная частота обрыва трубопровода, год⁻¹ м⁻¹;

D - диаметр трубопровода мм.

Удельная частота возникновения утечек из отверстий в трубопроводах определяется по формуле:

$$f=10^{-(5.32+0.26d)}$$

где d – эквивалентный диаметр отверстия в трубопроводе, мм.

Для круглых труб D=d.

Исследования трубопроводов с различными толщинами стенок труб выявили, что с увеличением толщины стенок труб вероятность повреждения значительно уменьшается.

В частности, было обнаружено, что повреждения, вызванные внешним воздействием, уменьшаются на 96% для трубопроводов с

трубами с толщиной стенок между 10 и 15 мм по сравнению с трубопроводами с толщиной стенок до 4 мм и на 88% по сравнению с трубопроводами с толщиной стенок труб от 6 до 10 мм.

Логические зависимости, устанавливающие связь между опасными событиями и их составляющими, удобно представляются в виде дерева ошибок или дерева отказов. Для каждого "верхнего" анализируемого события (например, аварии), строится дерево отказов; на каждой стадии определяются причинные события, связанные с первоначальной стадией. Величина частоты "верхнего" события оценивается с помощью метода Монте-Карло.

Метод деревьев ошибок, наиболее известный и широко применяемый для выявления ошибок и отказов, основан на отборе нежелательного самого главного события (например, крупной аварии), прослеживаемого до причин, которые могли его вызвать (сложные ошибки, погрешности персонала и др.).

Для многих опасных событий дерево является тривиальным из-за того, что преобладающий вклад в их частоту вносится простыми случаями, или (при наличии статистических данных) финальное событие определяется частотой самого опасного события.

Например, поломка трубопровода, в общем, является более вероятной из-за отказа конструкций, чем из-за неправильного функционирования. В таких случаях построение дерева ошибок представляется малоинформативным. С другой стороны, большие резервуары-хранилища сохраняют свою целостность не только при высоком качестве их конструкции, но также при надежности систем контроля давления и защитных устройств. В последних случаях метод дерева ошибок может быть полезным и уместным.

Конечным результатом оценки риска является перечень исходов для каждого рассматриваемого случая; при этом рассчитываются частота и количественные характеристики ожидаемых последствий.

Высокая пожаро и взрывоопасность данных производств выступает причиной проведения работ по дальнейшему совершенствованию современных систем безопасности и отдельных технических средств обнаружения загораний.

На данном этапе развития нефтехимии и нефтепереработки уже разработаны и активно применяются устройства раннего обнаружения пожара. Ими являются газовые пожарные извещатели (ГПИ). ГПИ реагируют на газы, которые выделяются при горении и тлении различных материалов. Данные приборы идентифицируют начальный

процесс загорания путем анализа окружающего воздуха и измерению концентрации опасных газов в нем[3].

Среди вышеизложенных характеристик основополагающей является высокая чувствительность. Она напрямую определяет способность ГПИ обнаружить загорание на ранней стадии развития. Чувствительность зависит от выбранного чувствительного элемента – сенсора.

Сенсор – это датчик измерения концентрации компонентов в воздухе. Электронной схемой сенсора считывается сигнал, которым может быть изменение проводимости, сопротивления и так далее. Сигнал анализируется, обрабатывается и поступает на исполнительное устройство (звуковое, световое оповещение, включение вентиляции и др.).

Обсуждая необходимость применения сенсоров для постройки ГПИ важно изучить вопрос их классификации. Семейство сенсоров велико и оно характеризуется огромным разнообразием типов по физико-химическому принципу преобразования и конструкционным особенностям. В соответствии с этим, выделяют электрохимические, полупроводниковые, оптические, акустические, термоволновые, магнитные и каталитические сенсоры.

Принцип работы полупроводникового сенсора основан на изменении электропроводности полупроводникового газочувствительного материала поверхности во время химической адсорбции газов на нем.

Полупроводниковые сенсоры используются также в целях одновременного и селективного определения концентраций кислорода и водорода в инертных газах внутри трубопровода.

Внедрение газовых пожарных извещателей на основе полупроводниковых газочувствительных сенсоров позволяет резко снизить стоимость ГПИ, что является существенным преимуществом для массового использования.

Литература

1. Маршалл В. Основные опасности химических производств. - М.: Мир, 1989.-672 с.
- 2.15 Федоров А. В. Автоматизированный контроль взрывопожароопасности и экологической напряженности воздушной среды объектов топливноэнергетического комплекса. Проблемы управления в чрезвычайных ситуациях // Тезисы докладов третьей международной конференции - М.: Институт проблем управления, 1995. - С. 143-144.
3. Исследование условий для применения газовых извещателей и извещателей пламени в составе систем автоматической пожарной сигнализации и разработка предложений по их применению на объектах защиты. Окончательный отчет по НИР. - М.: ВНИИПО, 1991г. с. 67-72.

СОСТОЯНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ В РАЙОНЕ ТЭЦ-5 (г. САРАТОВ) ПО ПОКАЗАТЕЛЮ ФЛУКТУИРУЮЩЕЙ АСИММЕТРИИ

Лобанов К.В., Гребенюк Л.В., Степанов М.В.

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

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

E-mail: kirlob1302@mail.ru

Одним из источников загрязнения атмосферы являются ТЭС и ТЭЦ. К основным компонентам, образующимся при сжигании различных видов топлива, относятся нетоксичные углекислый газ и водяной пар. Кроме этого, в воздушную среду выбрасываются оксиды серы, азота, углерода, соединения тяжелых металлов, сажа, углеводороды, несгоревшие частицы твердого топлива, бензапирен.

Тепловая энергетика оказывает отрицательное влияние практически на все элементы окружающей среды, а также на здоровье человека и другие живые организмы. Влияние энергетики на среду и ее обитателей в большей мере зависит от вида используемого топлива. Наиболее чистым топливом является природный газ, далее следует нефть (мазут), каменные угли, бурые угли, сланцы, торф.

Саратовская ТЭЦ-5 - одна из крупнейших станций Поволжья, которая снабжает тепловой энергией объекты Ленинского, Кировского, Октябрьского и Фрунзенского районов областного центра. Основная деятельность - производство электрической и тепловой энергии. Установленная электрическая мощность станции - 445 МВт. Суммарная установленная тепловая мощность - 1260 Гкал/час. Основным видом топлива - природный газ, дополнительный – мазут [1].

Согласно СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03 “Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов”, ТЭЦ тепловой мощностью 200 Гкал и выше, работающие на газовом и газомазутном топливе (последний – как резервный), относятся к предприятиям 3-го класса с санитарной защитной зоной не менее 300 м.

ТЭЦ-5 расположена в Ленинском районе г. Саратова, расстояние от объекта до жилой застройки составляет не менее 800 м. Высота дымовой трубы - 180 м. Последнее влияет на уровень загрязнения приземных слоев

атмосферы в районе ТЭЦ. Чем выше труба, тем дальше от данного предприятия разносятся выбросы вредных примесей.

Цель данной исследовательской работы состоит в оценке состояния окружающей среды на территории ТЭЦ-5 и на прилегающей территории с использованием биологических объектов. Оптимальным объектом биоиндикации антропогенных воздействий являются растения. Они наиболее полно отражают весь комплекс стрессирующих воздействий на экосистему. Наиболее часто применяется оценка стабильности растений по уровню асимметрии морфологических структур, в частности выраженности флуктуирующей асимметрии, которая представляет собой незначительные различия между правой и левой сторонами листовой пластинки. При нормальном состоянии окружающей среды различия минимальны, при возрастающем негативном воздействии асимметрия возрастает. Возможность использования асимметрии в биоиндикации показана многими авторами [2, 3, 4, 5] на примере различных видов растений.

Тест - объектом исследования для определения степени нарушения стабильности развития авторами выбрана береза повислая (*Betula pendula* Roth), широко распространенная как в городе, так и за его пределами. Сбор и обработка материала проводились по общепринятой методике. По величине флуктуирующей асимметрии проведена оценка изменений стабильности развития березы на территории ТЭЦ-5 г. Саратова и на прилегающей к предприятию территории. Для этого отобраны пробы листьев березы повислой на трех площадках с разной удаленностью от основного источника загрязнения (дымовой трубы ТЭЦ-5). Первая площадка расположена на расстоянии 200 м к западу от дымовой трубы, вторая площадка – в 350 м в этом же направлении и третья площадка – за пределами территории ТЭЦ-5, в 1,5 км от дымовой трубы в сторону Вольского тракта.

Для анализа использовали деревья среднего возраста. Листья (по 10 штук с каждого дерева, одного размера, без повреждений) брались с укороченных побегов из нижней части кроны, на высоте 1,5–2 м, с разных направлений роста веток в кроне. С каждого листа были сняты показатели по пяти параметрам с левой и правой стороны листа: 1 – ширина половинки листа; 2 – длина 2-ой жилки 2-го порядка от основания листа; 3 – расстояние между основаниями 1-ой и 2-ой жилок 2-го порядка; 4 – расстояние между концами этих жилок; 5 – угол между главной жилкой и 2-ой от основания жилкой 2-го порядка. Оценка стабильности развития по

каждому признаку сводилась к оценке асимметрии (учет различий в значениях признаков слева и справа). Для каждого промеренного листа вычислялось отношение величин асимметрии для каждого признака, для этого разность между промерами слева (L) и справа (R) делили на сумму этих же промеров $(L-R) / (L+R)$. Далее вычислялся показатель асимметрии для каждого листа (суммировалось значение отношения величин асимметрии по каждому признаку и делилось на число признаков). Далее вычислялся показатель стабильности развития (рассчитывалось среднее арифметическое всех величин асимметрии для каждого листа).

Согласно проведенным расчетам, средние значения показателя асимметрии на первой площадке составляют 0,026, на второй - 0,04, на третьей - 0,034.

Для оценки степени нарушения стабильности развития разработана пятибалльная шкала последствий в нарушении стабильности развития березы повислой, выявленных в ответ на самые различные антропогенные воздействия. Диапазон значений интегрального показателя стабильности развития до 0,040 соответствует первому баллу (условная норма), от 0,040 до 0,044 – второму баллу, от 0,045 до 0,049 – третьему баллу, от 0,050 до 0,054 – четвертому баллу, от 0,054 и выше – пятому баллу (критическое состояние) [6].

В соответствии с пятибалльной шкалой, состояние на территории ТЭЦ-5 и на прилегающей к ТЭЦ пространству соответствуют условной норме. Выбросы дымовой трубой происходят на большой высоте (180 м), рассеиваются в верхних слоях воздуха и не влияют на состояние окружающей среды вокруг ТЭЦ и на здоровье людей, проживающих поблизости от данного объекта.

Литература

1. Саратовская ТЭЦ-5. АО «Системный оператор Единой энергетической системы» [Электронный ресурс]: <http://www.so-ups.ru> / (дата обращения 20.09.2021) – Загл. с экрана. – Яз.рус.
2. Савинцева Л.С., Егошина Т.Л. Оценка урбаноcреды г. Кирова на основе анализа флуктуирующей асимметрии листовой пластинки березы повислой // Вестник удмуртского университета. Биология. Науки о Земле. – 2012. – Вып.3. – С. 31–37.
3. Соболева О. М., Кондратенко Е. П., Пинчук Л. Г. Комплексная оценка состояния ассимиляционного аппарата сосны обыкновенной в г. Новокузнецк // Вестн. АГАУ. – 2009. – №7. – С. 33–36.
4. Лукина Ю.М., Василевская Н.В. Влияние промышленных выбросов комбината «Североникель» на стабильность развития *Betula czerepanovii* Orlova // Экологические проблемы промышленных городов. Саратов. – 2011. – С. 244–246.
5. Хузина Г.Р. Характеристика флуктуирующей асимметрии билатеральных признаков листа липы мелколистной (*Tilia cordata* L.) // Вестн. Удм. ун-та. – 2011. – Вып.3. – С. 47–52.
6. Захаров В.М., Кларк Д.М. Биотест: интегральная оценка здоровья экосистем и отдельных видов. Моск. отделение МФ «Биотест». М. – 1993. – С.68.

ВОЗДЕЙСТВИЕ АВТОТРАНСПОРТА НА СОСТОЯНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ЛОКАЛЬНЫХ УЧАСТКОВ КИРОВСКОГО РАЙОНА ГОРОДА САРАТОВА

Лобанов К.В., Гребенюк Л.В., Степанов М.В.

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

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

E-mail: kirlob1302@mail.ru

Качество атмосферного воздуха относится к разряду важнейших факторов, определяющих состояние биоты и здоровье населения. Более половины всех загрязняющих веществ (53%), поступающих в окружающую среду Саратовской области, приходится на долю автотранспортных средств. По данным Управления ГИБДД ГУ МВД России по Саратовской области на 1 января 2021 года в области зарегистрировано 964,8 тыс. единиц автотранспорта. По данным Федеральной службы по надзору в сфере природопользования суммарное количество выбросов загрязняющих веществ в атмосферу на территории Саратовской области в 2020 году составило 269,1 тыс. т, в том числе от автотранспорта – 142,4 тыс. т. В основной состав выбросов входят: оксид углерода, диоксид азота, летучие органические соединения, аммиак, диоксид серы, сажа, метан. Концентрация компонентов автомобильных выбросов в атмосферном воздухе подвержена большим колебаниям в зависимости от рельефа местности, характера застройки и ширины улиц, интенсивности движения автотранспорта и ряда метеорологических факторов [1].

Для оценки степени загрязнения атмосферного воздуха локальных участков Кировского района г. Саратова, авторами произведен анализ интенсивности движения и изучен состав транспортных потоков на двух автотрассах, рассчитан уровень загрязнения приземного слоя атмосферы выбросами автомобилей по концентрации окиси углерода [2].

Оценка экологической ситуации на прилегающих к автомагистралям территориях производилась методом биоиндикации. Авторами применялась оценка стабильности растений по уровню выраженности флуктуирующей асимметрии, которая представляет собой незначительные различия между правой и левой сторонами листовой пластинки. При нормальном состоянии окружающей среды различия минимальны, при возрастающем негативном воздействии асимметрия возрастает. Тест-

объектом исследования выбрана береза повислая (*Betula pendula* Roth). Сбор и обработка материала проводились по общепринятой методике [3].

Первый участок для наблюдений за интенсивностью транспортных потоков выбран на ул. Б. Садовая, между ул. Московская и ул. Кутякова, 2-ой участок – на ул. Кутякова, между ул. Чапаева и ул. Вольская. Наблюдения проводились три раза в сутки по 20 минут каждого временного интервала в течение 3 дней, после чего рассчитывалось среднее арифметическое число проезжающих автомобилей в час. Отдельно велся подсчет разных видов машин.

На 1-ом участке зафиксировано 1980 проезжающих автомобилей в час (среднее значение), на 2-ом участке - 1464 авт./ час. Основной вклад в транспортные потоки вносит легковой транспорт (78 и 92% от общего числа автомобилей соответственно). Грузовой тип автомобилей на ул. Б. Садовая составляет около 18%, а на ул. Кутякова доля грузовых машин меньше – 4%. Пассажирские автобусы - немногочисленны (около 3% от общего числа транспорта).

Визуальные наблюдения указывают на малую пропускную способность городских автотрасс. Высокая концентрация транспортных потоков, плохое техническое состояние дорог, остановки у светофоров влекут за собой работу двигателей на низких передачах, что приводит к повышенным концентрациям вредных веществ.

Для расчетов по формуле Бегма-Шаповалова [2], применяемой для оценки концентрации оксида углерода (K_{CO}):

$$K_{CO}=(0,5+0,01N \cdot K_T) \cdot K_A \cdot K_Y \cdot K_C \cdot K_B \cdot K_P,$$

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, характера застройки вдоль автотрассы и т.д.

Предельно допустимая концентрация оксида углерода в атмосфере населенных мест ПДК_{мр} = 5 мг/м³. Как показали расчеты, в 1-ой точке наблюдения концентрация оксида углерода составила 42,3 мг/м³, а во 2-ой - 28,3 мг/м³, что превышает предельно допустимые значения в 8,46 и 5,66 раз соответственно.

По величине флуктуирующей асимметрии проведена оценка изменений стабильности развития берез, растущих вдоль автотрасс и во дворах многоэтажных жилых домов, которые расположены параллельно дорогам. Также для сравнения была рассчитана величина флуктуирующей

асимметрии листьев берез, растущих на территории санатория «Волжские дали», на удалении от г. Саратова. Отбор листьев, снятие показателей по пяти параметрам с левой и правой стороны листа, необходимые расчеты производились согласно методике [3]. Результаты проведенного исследования приведены в таблице.

Таблица. Результаты расчетов величины флуктуирующей асимметрии листьев березы на обследованных участках

Место отбора образцов листьев березы	Величина флуктуирующей асимметрии (показатель стабильности развития)	
	Около автотрассы	Во дворе дома
ул. Б.Садовая, д.166	0,067	0,028
ул. Б. Садовая, д. 168/174	0,058	0,028
ул. Б. Садовая, д. 210	0,056	0,036
ул. Кутякова, д. 41/59	0,061	0,031
ул. Кутякова, д.63	0,066	0,034
ул. Кутякова, д.65	0,085	0,029
Санаторий «Волжские дали»	0,030	

Диапазон значений интегрального показателя стабильности развития до 0,040 соответствует первому баллу (условная норма), от 0,040 до 0,044 – второму баллу, от 0,045 до 0,049 – третьему баллу, от 0,050 до 0,054 – четвертому баллу, от 0,054 и выше – пятому баллу (крайне неблагоприятные экологические условия) [3].

Согласно комплексу произведенных измерений и расчетов, состояние окружающей среды вдоль автотрасс ул. Б. Садовая и ул. Кутякова оценивается как критическое, выбросы окиси углерода превышают ПДК в несколько раз, величины флуктуирующей асимметрии варьируют от 0,056 до 0,085. Во дворах многоэтажных зданий ситуация более благоприятная, о чем свидетельствуют величины флуктуирующей асимметрии листьев березы (условная норма). Высокие здания выполняют роль экранов и препятствуют проникновению вредных веществ от выбросов автомобилей во дворы, где располагаются детские площадки и зоны отдыха для жителей домов.

Литература

1. Доклад о состоянии и об охране окружающей среды Саратовской области в 2020 году. [Электронный ресурс]: [http:// www.minforest.saratov.gov.ru /](http://www.minforest.saratov.gov.ru/) (дата обращения 27.09.2021) – Загл. с экрана. – Яз.рус.
2. Федорова А.И., Никольская А.Н. Практикум по экологии и охране окружающей среды. Учебное пособие. Воронеж, изд-во Воронежского ун-та. 1997. 305 с.
3. Захаров В.М., Кларк Д.М. Биотест: интегральная оценка здоровья экосистем и отдельных видов. Моск. отделение МФ «Биотест». М. – 1993. – 67 с.

ЦЕМЕНТНАЯ ПЫЛЬ КАК ФАКТОР ПРОФЕССИОНАЛЬНЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

Мерзлова Л.А., Свешникова Е.С.

ФГБОУ ВО "Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского"
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, корпус
E-mail: liliyamerzlova777@gmail.com

Цемент является одним из важнейших строительных материалов. Его применяют для изготовления бетонов, бетонных и железобетонных изделий, строительных растворов и асбестоцементных изделий. Изготавливают его на крупных механизированных и автоматизированных заводах. Цемент - это собирательное название группы гидравлических вяжущих веществ, представляющий собой тонкоразмолотый минеральный порошок, способный при смешении с водой образовывать пластичную массу, затвердевающую с течением времени в камневидное тело[1].

Основные неблагоприятные факторы непосредственно в цементном производстве: запыленность воздуха, резкие колебания температуры воздуха и значительная тепловая радиация, шум. Ведущим вредным фактором является пыль, состоящая из цементного клинкера, добавок, готового цемента и угля. Рассмотрим негативное воздействие пыли на организм человека.

Прямое воздействие пыли следует разделить на 3 категории:

1. Воздействие на дыхательные пути: если долго дышать пылью, то действие, которое она будет оказывать на слизистую оболочку носа, может привести к появлению хронического ринита. Также, в процессе вдыхания пыль попадает через дыхательную систему в бронхи, поражая их и, вызывая при этом у человека бронхит. Пыль, попадающая в альвеолы, моментально захватывается фагоцитами, скапливается и гибнет в огромном количестве в просвете альвеол, что приводит к разрастанию соединительной ткани. Она начинает сморщиваться, образовывать рубцы и сдавливать сосуды. После чего в организме нарушается функция дыхания и кровообращения малого круга, что приводит к заболеванию пневмокониоза;

2. Воздействие на слизистые оболочки: в результате попадания пыли на слизистые оболочки возможно возникновение конъюнктивита, гингивита и др.

3. Воздействие на кожные покровы: при проникновении в кожу и в отверстия сальных желез пыль также может вызвать различные заболевания: пиодермию, дерматит[2].

Основными источниками пылегазовыбросов при производстве цемента являются (печи обжига клинкера и мельницы помола, сушильные барабаны, дробильные агрегаты, места транспортировки, хранение цемента и сырьевых материалов, клинкерные холодильники), причем на долю обжиговых печей приходится до 85% всех выбросов цементных заводов. Выбросы пыли (особенно от печей), как загрязняющий окружающую среду фактор цементного производства, вызывают наибольшее беспокойство.

Цемент сильно пылящий порошковый материал. Ранее для очистки воздуха от цементной пыли применяли циклонные осадители. Но циклон практически не работает на мелкодисперсной пыли, поэтому используются электрофильтры.

Электрофильтры генерируют постоянное электрическое поле между двумя типами электродов: отрицательно заряженным коронирующим и положительно заряженным осадительным. Благодаря высокой напряженности электрического поля вблизи коронирующего электрода образуются отрицательно заряженные ионы, которые адсорбируются частицами пыли, движущимися в воздушном потоке. Частицы становятся отрицательно заряженными и мигрируют к положительно заряженным осадительным электродам, на которые и оседают. Осадительные электроды за счет периодического встряхивания или вибраций высвобождают осевшую на них пыль, которая падает вниз, в бункер-коллектор. Циклы встряхивания электродов оптимизируются, чтобы минимизировать унос пыли и тем самым довести до минимума пылевывод. Электрофильтры характеризуются способностью работать при высокой температуре (вплоть до 400°C) и высокой влажности обеспыливаемых газов.

Среди строительных материалов цементу принадлежит ведущее место. В современной строительной практике роль цемента в выпуске новых прогрессивных материалов и изделий для полносборного домостроения постоянно возрастает. Без цемента не обходится ни одно строительство, а это лучший показатель его высоких эксплуатационных характеристик.

Литература

1. Emilio M., Marco B., Elisa R., Liparota M. Modeling of the Polluting Emissions from a Cement Production Plant by Partial Least-Squares, Principal Component Regression, and Artificial Neural Networks/ M. Emilio, B. Marco, R. Elisa, M. Liparota// Environ. Sci. Technol. – 2006. – Vol.40. – No.1. – P.272-280. DOI:10.1021/es0517466
2. Семенов А.С., Е.Н. Попов// Влияние цементной пыли на организм человека// 2012.72 – 85 с.

ПРОБЛЕМЫ ПЫЛИМОСТИ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ, ХРАНЕНИИ И ТРАНСПОРТИРОВКЕ

Мурашова М.А.

ФГБОУ ВО "Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского"
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, I корпус.
E-mail: marina.murashova.2001@mail.ru

Введение

В настоящее время в сельском хозяйстве не обойтись без использования минеральных удобрений. Именно они играют важную роль в сохранении урожая и его улучшении. Благодаря им пищевые продукты доступны для населения в необходимых объёмах и ассортименте. Однако важным недостатком при производстве, хранении и транспортировке удобрений является пылимость, связанная со склонностью гранул к деформации, механическому истиранию и разрушению. Пылимость минеральных удобрений является серьёзной проблемой, так как при большом образовании пыли ухудшаются условия труда и работы оборудования для производства, фасовки, перевалки и раздачи минеральных удобрений на сельхозугодия [1].

Запылённость как вредный фактор производственной среды

Одним из широко распространенных неблагоприятных факторов, оказывающих негативное влияние на здоровье работников, является производственная пыль – совокупность тонко диспергированных частиц твёрдого вещества (аэрозоль), образующиеся в процессе производства и находящиеся продолжительное время во взвешенном состоянии в воздушной среде. Длительное воздействие промышленных аэрозолей или токсичных веществ может вызвать развитие серьёзных заболеваний. Характер патологических изменений, сроки их развития и клиническое течение определяются составом промышленных аэрозолей и токсичных веществ, уровнем и продолжительностью воздействия, а также индивидуальными особенностями организма [2].

Наиболее токсичные вещества, входящие в состав минеральных удобрений – это соединения фтора, фосфора и азота. Преимущественно в результате влияния фтора и его соединений при длительном контакте

возможны хронические интоксикации организма. Группа азотных и сложных минеральных удобрений может оказывать негативное влияние на организм в связи с метгемоглибинообразованием, а фосфатное сырьё вызывать катары верхних дыхательных путей, риниты, ларингиты, бронхиты, пневмокониозы и др., ввиду раздражающего действия пыли.

Мероприятия по профилактике профессиональных заболеваний и улучшению условий труда

Необходима герметизация пыльных процессов, устройство рациональной системы вентиляции (общей и местной), механизации и автоматизации наиболее трудоёмких этапов производства. Все работающие должны обеспечиваться спецодеждой (комбинезонами), а также для предохранения кожных покровов защитными мазями, пастами, индифферентными кремами и мазями. Обязательным является обеспыливание и обезвреживание спецодежды. Нужны противопылевые респираторы и защитные очки. Работающие в производстве минеральных удобрений должны не реже двух раз в год проходить медосмотры с участием терапевта, невропатолога, отоларинголога и обязательное рентгенологическое обследование костной системы и грудной клетки [3].

Способы предотвращения пылимости минеральных удобрений

Для снижения слеживаемости и пылимости удобрений широко применяются поверхностно-модифицирующие добавки – кондиционеры. Часто используют органические гидрофобные агенты: жидкие парафины, синтетические полимеры и минеральные масла, которые создают гидрофобный барьер между гранулами, а также задерживают поглощение влаги из окружающего воздуха. Ещё применяют поверхностно-активные вещества (ПАВ) катионного, анионного и неионного типа. Из катионно-активных, являющихся наиболее эффективными, в промышленности широкое применение нашли препараты на основе алифатических аминов группы $R-NH_2$, где R – гидрофобные углеводородные радикалы с числом атомов углерода $C_{12}-C_{20}$. Наиболее широко используемые анионные ПАВ – акриловые сульфонаты. Для достижения максимального эффекта предпочтительно использовать комбинированный эффект различных добавок – например, жирные амины, растворённые в минеральном масле. Применение масляного раствора в данном случае усиливает гидрофобный эффект и снижает пылимость удобрений. При подборе наиболее эффективной кондиционирующей добавки следует учитывать множество факторов: физико-химические свойства кондиционеров, способ нанесения,

расход и экономическая целесообразность применения данной добавки [5].

Заключение

Пылимость минеральных удобрений можно уменьшить их внесением в биоразлагаемые композиты на основе полиакриламида. Такие материалы позволят не только обеспечить растения водой, но и впитать излишки воды при чрезмерном поливе, создавая оптимальный режим водоснабжения растений и позволяя тем самым исключить такую проблему, как «перелив» и образование стоков. Помимо этого, они улучшают структуру почвы за счёт лучшей аэрации, стока и гидратации. Широкое применение акриловых полимеров ограничивается в основном высокой стоимостью таких препаратов. Синтез полимеров с органоминеральными наполнителями позволит снизить их себестоимость, а биоразложение этих отходов может служить дополнительным источником питания растений [6].

Литература

1. Патент № 2 688 816 Российская Федерация, МПК C05G 3/10 (2006.01), C05C 1/02(2006.01). Состав для предотвращения пыления минеральных удобрений / С. О. Чердниченко, Л. Станьковский, Р. О. Чердниченко, О. А. Чердниченко; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Роса-1". – № 2018115280; заявл. 2018.04.25; опубл. 2019.05.22. – 8 с.
2. Куренкова, Г. В. К93 Пыль как вредный фактор производственной среды: учебное пособие / Г. В. Куренкова, Е. В. Жукова, Е. П. Лемешевская ; ГБОУ ВПО ИГМУ Минздрава России. – Иркутск : ИГМУ, 2015. – 88 с.
3. URL:http://www.medical-enc.ru/12/mineral_udobrenia.shtml
4. Зайцев П.М., Давыденко В.В., Сырченков А.Я., Литусова Н.М. Пылимость фосфор- и азотосодержащих минеральных удобрений // Химическая промышленность сегодня, 2010. №3.
5. Кочетова, И. М. Влияние структуры гранул сложных NP, NP(S) и NPK-удобрений на их физико-химические свойства: специальность 05.17.01 "Технология неорганических веществ" 19.00.01: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Кочетова Инна Маратовна; Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева. - Москва, 2018. - 114 с.
6. Максимова Ю. Г., Максимов А.Ю., Демаков В.А., Будников В.И. 2010. Влияние гидрогелей полиакриламида на микрофлору почвы. Вестник Пермского университета. Серия: Биология, (1): С. 45-49.

ПРОМЫШЛЕННАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ В САРАТОВСКОМ РЕГИОНЕ

Никитина В.А., Чикарев В.Н.

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

Проблема химической и промышленной безопасности приобрела особую остроту во второй половине XX века, когда небывалых ранее масштабов достигло не только развитие химической индустрии и ее новых отраслей- производств по выпуску разнообразной полимерной продукции, синтетических моющих средств, пестицидов и др., но в эти же десятилетия химическая технология широко внедрилась в металлургию, машиностроение и другие области экономики. Быстрое и интенсивное поступление уже известных и новых химических веществ в окружающую среду- почву, воздух, воду, загрязнение ими продуктов питания, производственные воздействия выдвинули в число самых актуальных задач современности защиту людей, флоры и фауны от токсичных воздействий.

В России, как и во многих других странах, развернулись исследования по оценке вредных веществ и разработке мер защиты, однако острота проблемы в должной мере не уменьшилась. В последние десятилетия по ряду экономических, технологических и транспортных причин возросла опасность крупных химических аварий. Как и при других видах чрезвычайных ситуаций, часто они сопровождаются высокой угрозой для жизни людей, значительным ухудшением состояния окружающей среды и нередко требуют больших усилий и значительных затрат на ликвидацию последствий. Возникающая при этом ситуация является причиной тяжелых острых, нередко смертельных, интоксикаций и других форм поражения, иногда в отдаленные сроки.

Одним из серьезных факторов влияния на окружающую среду является уничтожение химического оружия (УХО) – процесс ликвидации управляющих веществ (ОВ), а также боеприпасов и других устройств для

их доставки. ОВ являются наиболее типичными представителями сильно действующих ядовитых веществ (СДЯВ). При любых методах их разрушения и обезвреживания с использованием самых безопасных технологий, оборудования и управления ими нельзя полностью исключить возможности поступления токсических веществ в производственную и окружающую среду, как при обычных условиях, так и аварийных ситуациях.

Вредное влияние чужеродных веществ (ксенобиотиков), поступающих по тем или иным причинам и разным путями в организм людей, проживающих в регионах УХО, должно быть предметом особого внимания территориальных органов здравоохранения, в том числе госнадзора.

Врачебная оценка химического фактора в среде обитания и жизнедеятельности людей – с точки зрения влияния его на здоровье – может быть дана лишь на базе современных представлений и знаний по гигиенической и клинической токсикологии. Эта область биологии и медицины, к сожалению, не занимает должного места в программах подготовки врачей в медицинских институтах, университетах и академиях и недостаточно знакома врачам общих медицинских специальностей.

Химическая и промышленная безопасность – международная и национальная проблема

В современном мире ежегодно синтезируется и внедряется в производство и быт большое количество новых веществ, материалов и изделий из них. Решаются важные социально-экономические задачи по улучшению условий жизни, повышению урожайности и увеличению количества продуктов питания. Огромных количеств достигли твердые, жидкие и газообразные отходы промышленных и сельскохозяйственных предприятий, объектов энергетики и транспортных средств.

Загрязняя воздух, воду и почву, исходные химические вещества и продукты их превращений непосредственно или в составе растений, животных и рыб через пищевые продукты могут поступать в организм человека. Значительными источниками химических воздействий являются лекарства, алкоголь, курение.

За последние годы в решении проблем химической и промышленной безопасности (совместно с другими организациями и программами) определенные результаты достигнуты в следующих направлениях:

1. Оценка воздействия химических веществ на здоровье человека (острые и хроническиепоражения различных органов и систем, канцерогенов, мутагенез, тератогенез и др.)
2. Разработка основных принципов ограничения пределов воздействия химических веществ в виде допустимой суточной дозы пищевых добавок и остаточных количеств пестицидов, содержания их в воздухе, воде, почве в окружающей и производственной среде.
3. Разработка руководящих принципов в отношении соответствующих методов определения воздействия и их оценки, испытаний на токсичность, проведения эпидемиологических и клинических исследований, оценки факторов риска, опасности и вредности.
4. Получение и обобщение информации и несчастных случаях, связанных с воздействием химических соединений, конкретные исследования определенных случаев химических аварий и чрезвычайных ситуаций, оказание помощи при развитии событий и ликвидации последствий.
5. Организация консультативных служб по техническому сотрудничеству по получению информации относительно регламентирующего и других видов контроля химических веществ.
6. Обеспечение подготовки квалифицированных кадров

Закономерности и принципы оценки влияния на здоровье населения вредных химических веществ в окружающей среде, используемых в производстве промышленных объектов.

Токсические вещества могут оказывать на организм общее (резорбтивное) и местное действие. В промышленности, например, отравления токсическими газами (окись углерода, мышьяковистым водородом), парами растворителей (бензолом, сероуглеродом), аэрозолями ряда металлов (свинца, кадмия) обусловлены попаданием ядов в кровь и внутренние среды организма.

При общем (резорбтивном) действии ядов на организм наблюдается высокая или относительная избирательность, выражающаяся в том, что преимущественно поражаются определенные органы и системы.

Негативными последствиями действия вредных химических веществ могут быть не только острые и хронические отравления и заболевания, но и снижение иммунной сопротивляемости, ухудшение течения соматических заболеваний, развитие аллергических состояний.

Особую опасность представляют яды, способные вызвать отдаленные последствия. Такие вещества влияют на генетические структуры клеток, обладают гонадотоксическим, эмбриотоксическим, бластомогенным действием. Следует иметь в виду, что отдаленные эффекты могут

развиться у лиц, подвергавшихся воздействию вещества, но без проявления у них признаков острой или хронической интоксикации, а так же у их детей, т.е в следующем поколении.

Гигиенические требования к критериям безопасности

В России определены критерии гигиенического нормирования (регламентирования, ограничения) допустимых количеств вредных веществ в объектах окружающей среды – атмосферном воздухе в зоне проживания населения, воздухе рабочей зоны, в питьевой воде, продуктах питания – имеют некоторые различия, но принципы едины:

- 1) безвредность и безопасность поступления их в организм в определенных дозах и концентрациях
- 2) дифференцированный подход к различным веществам на основе качественных и количественных токсикометрических показателей (виды вызываемых эффектов, кумулятивные свойства, зоны острого и хронического действия и др.)
- 3) учет особенностей поступления вредных веществ из разных сред (воздуха, воды, продуктов питания).

В России для воздуха рабочей зоны установлены два вида ПДК – максимально разовая и среднесменная величины. Оценка уровней загрязненности производственной среды оценивается по кратности превышения ПДК.

Критерии для установления допустимых концентраций вредных веществ в атмосферном воздухе существенно отличаются от тех, которые приняты для воздуха рабочей зоны и включают:

- 1) Отсутствие прямого или косвенного вредного и неприятного действия, в том числе влияния на работоспособность, самочувствие и настроение
- 2) Недопустимость «привыкания» к загрязнителям, неблагоприятного влияния на растительность, климат местности, прозрачность атмосферы и бытовые условия.

Следовательно, учитываются не только прямые негативные последствия для здоровья, но и косвенные, ухудшающие условия жизни населения.

Наряду с указанным, принят и ряд других критериев безопасности для предупреждения интоксикаций при попадании ядов через пищеварительный тракт. К ним, в частности, относятся: установление, как отмечалось выше, ПДК вредных веществ в питьевой воде, ограничение предельно допустимых уровней (ПДУ) загрязнения поверхностей производственного оборудования, установление предельно допустимых концентраций токсических веществ в почве.

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Пирогова С.С., Свешникова Е.С.

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

В настоящее время масштабы нефтяных загрязнений неуклонно растут параллельно с ростом добычи и потребления нефти. Поэтому высока востребованность материалов для сорбции нефтепродуктов с поверхности водоемов.

Производство сорбентов связано с дополнительными материальными и энергетическими затратами, актуальным для решения этой проблемы является поиск материалов, накапливающихся в значительном количестве в виде различных отходов, вторичное использование которых приобретает все большее значение.

В качестве объекта исследования были выбраны отработанный нетканый углеродный материал, который использовался в качестве теплоизоляции в высокотемпературных печах и твердый остаток осадочного ила, подвергшегося пиролизу при температуре 700 °С, ввиду наибольшей сорбционной способности по нефти [1].

В наши дни крайне остро стоит проблема утилизации иловых остатков сточных вод из-за большого содержания в нем загрязняющих веществ, большее их количество удаляется высокотемпературной обработкой. Пиролиз позволяет перспективно использовать все остатки, особенно в тех случаях, когда по содержанию токсичных или других вредных веществ невозможно использовать их в качестве удобрения или кормового продукта.

Нетканый углеродный материал используется в качестве теплоизоляции в высокотемпературных печах и по окончании срока эксплуатации нуждается в утилизации. Основная часть образующихся в настоящее время отходов нетканого углеродного волокна является новейшим источником энергии. Однако разрушение материала не имеет никакого отношения к экологически эффективному использованию материала. За последние годы были разработаны различные процедуры

использования материалов, которые делают возможным повторное использование в текстильных изделиях и в качестве сорбентов.

Для определения качества нефтяных сорбентов используют три основных показателя: нефтепоглощение, водопоглощение, плавучесть [2]. Водопоглощение должно быть минимальным. Размер молекулы нефтепродуктов составляет от 4 до 10 нм, воды 0,28 нм поэтому больший размер пор сорбента снижает сорбционную способность в результате преобладания в материале процессов десорбции над процессами сорбции, а меньший - не позволит нефти проникнуть в объём пор сорбента. По графикам 1, 2 видно, что водопоглощение довольно высокое, это происходит из-за того, что все поры заполняются водой. Насыщение происходит сразу до максимальных значений и не изменяется с течением времени.

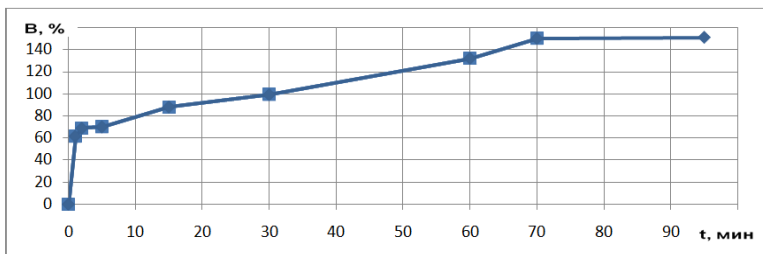


Рис.1. Водопоглощение нетканым углеродным материалом

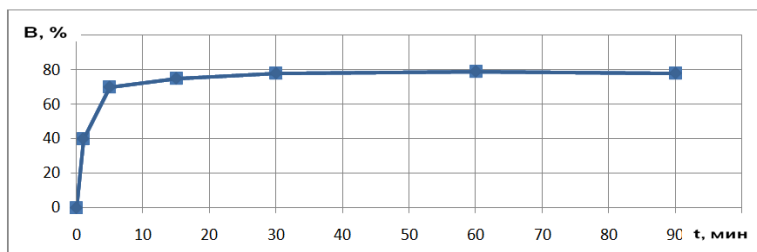


Рис.2. Водопоглощение твердым остатком после пиролиза осадочного ила

При определении сорбции нефтепродуктов промышленными отходами варьировали толщину образцов нетканого углеродного материала и толщину слоя нефти на поверхности воды (таблица 1).

Таблица 1. Сорбция нетканым углеродным материалом водонефтяной эмульсии в статических условиях

S_0 , мм	S_n , мм	m_1 , г	m_2 , г	Сорбция, г/г	Вид остатка нефти на поверхности воды
1	5	2,8099	1,5802	5,10	Пятна
	10	3,1353	2,1202	12,63	Тонкая пленка
	15	3,2545	2,9895	18,18	Толстый слой
3	5	3,9952	1,4909	1,31	Пятна
	10	4,6574	2,9940	4,46	Пленка
	15	7,5038	5,0622	6,67	Толстый слой
5	5	2,7522	1,6720	0,79	Тонкая пленка
	10	8,1295	5,4124	4,41	Тонкая пленка
	15	11,1704	7,9685	6,32	По краям слой 3 мм, по середине плёнка
9	5	7,5327	3,5217	0,63	Прозрачная вода
	10	10,4581	5,8027	1,73	Прозрачная вода
	15	18,3598	12,2862	5,22	Тонкая пленка нефти

По полученным данным (таблица 1) прослеживается тенденция к увеличению сорбционной способности в каждом параллельном опыте с увеличением толщины слоя нефти. Исходя из наблюдений, наилучшую очистку воды от нефти дает образец с большей толщиной.

В статье [1] была изучена сорбция нефтепродуктов иловым остатком. В данной работе мы изучили зависимость сорбционной способности твердого остатка пиролиза осадочного ила от толщины слоя сорбционного материала (таблица 2). После пиролиза остаток измельчали в ступке до порошкообразного состояния для увеличения площади поверхности материала.

Таблица 2. Сорбция остатком после пиролиза осадочного ила водонефтяной эмульсии в статических условиях

m , г	S_n , мм	m_1 , г	m_2 , г	Сорбция, %	Сорбция после сушки %	Вид остатка нефти на поверхности воды
0,678	5	2,606	0,918	284,38	36,61	Толстый слой по краям, в середине тонкая нефтяная пленка
0,686	10	3,473	1,508	406,40	119,80	Толстый нефтяной слой

После сорбции нефтепродуктов наиболее крупные частицы материала оседают сразу, мелкие, сорбируя нефть, агломерируются на поверхности и сохраняют плавучесть до конца сорбции. Процесс сорбции данным материалом лучше проводить в случае наличия тонких пленок нефти и мелкодисперсного сорбента.

Результаты проведения сорбции в динамических условиях показали, что нетканый углеродный материал обладает большей сорбционной активностью, чем твердый остаток после пиролиза осадочного ила, вероятно за счет большего количества мезопор.

После сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды, отработанные материалы отжимают от собранных продуктов. Затем нефть и нефтепродукты поступают на дальнейшую переработку. Твердый остаток после пиролиза осадочного ила высушивают и используют в качестве наполнителя в асфальтобитумные смеси [3]. Нетканый углеродный материал можно регенерировать острым паром и повторно использовать.

Технико-экономический расчет показал целесообразность использования иловых остатков в качестве сорбентов. Себестоимость единицы продукции составляет 50,7 руб, рентабельность 35,7 % и капитальные вложения окупаются в течение года. Стоимость отработанного нетканого углеродного материала не зависит от экономических составляющих, т. к. материал является отходом производства и определяется затратами на транспортировку и упаковку.

Таблица 3 – Сравнительная характеристика существующих сорбентов для ликвидации разливов нефтепродуктов

Наименование сорбента	Вид нефтезагрязнений	Сорбционная способность, г/г	Стоимость, руб/кг
Нетканый углеродный материал	нефть	15	26
Твердый остаток после пиролиза осадочного ила	нефть	6,7	76,7
Сорбент «Лессорб-Экстра»	дизельное топливо	10	122
	бензин	8(9)	
Торфяной сорбент «Сорбойл»	нефтепродукты	8	120
Сорбент на основе сапропеля «Сибсорбент-1»	нефтепродукты	4	220
Кокосовый адсорбент нефти и химических веществ ShellticC	нефтепродукты	4,6-9,5	120

Сорбент ОДМ-2Ф на основе природного минерального сырья Среднего Урала (диатомита)	нефтепродукты	3-4	95
Сорбент SpillSorbiz канадского торфяного мха	нефтепродукты	1кг/1кг	341

Анализ по сравнению сорбционной способности предложенных материалов с аналогами на основе растительного и минерального сырья показал их конкурентоспособность. Таким образом, материалы возможно использовать в качестве сорбентов на водной поверхности технических водоемов для сбора нефтепродуктов и для очистки водонефтяных и водомасляных эмульсий.

Литература

1. Султакова Д.З. Технология получения сорбента из отходов иловых остатков / Д.З. Султакова, С.С. Пирогова, Е.С. Свешникова // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сборник науч. трудов XIV Всероссийск. конф. молодых ученых с международ. участием. – 2020. – С. 228-230.
2. Веприкова Е. В. Особенности очистки воды от нефтепродуктов с использованием нефтяных сорбентов, фильтрующих материалов и активных углей / Е. В Веприкова, Е. А., Терещенко, Н.В. Чесноков, М.Л. Щипко, Б.Н. Кузнецов // Журнал Сибирского федерального университета. – 2010. – Т. 3. № 3. – С. 285-304.
3. Собгайда, Н. А. Экологические проблемы утилизации отработанного активного ила предприятия ОАО «Саратовский НПЗ» и пути их решения / Н. А. Собгайда, Л. Н. Ольшанская, А. Б. Солодкова // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2011 - №3. – С. 32-35.

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТРАБОТАННОГО АКТИВНОГО ИЛА С ЛЮБЕРЕЦКОЙ СТАНЦИИ АЭРАЦИИ

Феткуллина Р.Р., Гребенюк Л.В., Степанов М.В.

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

В Российской Федерации технология утилизации осадков городских сточных вод зачастую сводится к складированию их на иловых площадках с последующим вывозом на полигоны твердых бытовых отходов. При таком методе сырье как продукт полностью исключается из технического процесса. Использование отработанного активного ила в качестве удобрений является наиболее перспективной сферой применения осадков сточных вод. По агрохимической ценности последние не уступают навозу. Содержание макро – и микроэлементов в таких осадках достигает высоких значений. Органические вещества служат основой для формирования гумуса [1].

Минеральная составляющая активных илов представлена в большинстве своем различными оксидами и солями металлов. Органическая часть представляет собой биомассу и адсорбированные частично окисленные загрязняющие вещества сточных вод, а также азот- и фосфорсодержащие соединения. Большая доля органической составляющей приходится на вещества белковой природы (около 50%), а содержание жиров и углеводов составляет 30 и 10% соответственно, оставшаяся часть приходится на лигнино–гумусовые комплексы и метаболиты микроорганизмов [2, 3, 4].

Согласно нормативным документам, осадки, которые планируется использовать в качестве удобрения, должны обладать следующими агрохимическими показателями: содержание общего фосфора (P_2O_5) - не менее 1,5%, массовая доля общего азота (N) - не менее 0,6%, массовая доля органических веществ - не менее 20%, рН среды – в пределах 5,5–8,5. Осадки, имеющие значение реакции среды (рН вытяжки) более 8,5, могут использоваться на кислых почвах в качестве органо-известковых удобрений [5].

Прежде чем использовать отработанный ил в качестве удобрения, необходимо всестороннее изучение состава осадка и его свойств.

Объектом исследования являлись образцы отработанного активного ила с полигона «Железнодорожный», расположенного в Московской области. Илы складировались на данный полигон с Люберецкой станции аэрации. Для установления агрохимической ценности исследовано две категории образцов, различающиеся сроком хранения на полигоне (10 и 15 лет хранения). Проводилось определение содержания органического углерода, общего азота, общего фосфора и значение рН.

Определение содержания органического вещества производилось методом, основанном на определении потери массы пробы после прокаливании при температуре 525°C. Определение содержания общего азота в исследуемых образцах проводили по общепринятой методике в модификации ЦИНАО. Метод основан на минерализации сухого органического удобрения при нагревании с концентрированной серной кислотой в присутствии перекиси водорода или смешанного катализатора с последующим измерением оптической плотности окрашенного индофенольного соединения, образующегося в щелочной среде при взаимодействии аммиака с гипохлоритом и салицилатом натрия. Метод определения содержания общего фосфора основан на минерализации сухого органического удобрения при нагревании с концентрированной серной кислотой в присутствии перекиси водорода или смешанного катализатора с последующим определением оптической плотности окрашенного фосфорно–молибденового комплекса, восстановленного до молибденовой сини. Определение рН водной вытяжки из исследуемых образцов проводили по стандартной методике [6, 7, 8].

Результаты исследований показали, что у изучаемых образцов содержание органического вещества было приблизительно равным и составила 47 % для исследуемых образцов 10 лет хранения, 53% для образцов 15 лет хранения. Данные показатели значительно превосходят минимальное пороговое значение в 20%, установленное для осадков сточных вод, применяемых в качестве удобрения. Содержание общего азота в образце 10 лет хранения составило 2,3%, что превышало аналогичный показатель для исследуемых образцов 15 лет хранения, равный 2,0%. Содержание общего фосфора составило 1,6% для исследуемых образцов 10 лет хранения и 1,8% для образцов 15 лет хранения. Показатели содержания общего азота и общего фосфора значительно превосходят минимальные пороговые значения для продукции осадков сточных вод, применяемых в качестве удобрения. Реакция среды оказалась близка к нейтральной (7,2 и 7,0).

Исходя из полученных результатов, отработанные активные илы 10 и 15 лет хранения обладают высокой агрохимической ценностью.

Проведенные ранее на данном объекте исследования показали, что санитарно-бактериологические показатели образцов илов находятся в пределах нормы, а содержание тяжелых металлов значительно ниже предельно допустимой концентрации [9, 10]. Анализ отдельных компонентов, зачастую, не дает целостной картины состояния объекта, поэтому необходимы комплексные исследования. Основываясь на комплексе полученных результатов, можно сделать вывод, что отработанные активные илы с Люберецкой станции аэрации могут быть рекомендованы в качестве удобрений и грунта для рекультивации природных и антропогенных территорий.

Литература

1. Дрозд, Г. Я. Осадки сточных вод как удобрения для сельского хозяйства / Г. Я. Дрозд, Н. И. Зотов, В. Н. Маслак // Водоснабжение и санитарная техника. – 2001. – № 12. – С 33–35
2. Кириллов, М. В. Защита окружающей среды от загрязнений тяжелыми металлами с использованием природных сорбентов / М. В. Кириллов, А. М. Асонов // Вестник ЧитГУ. – 2010. – № 1. – С. 25 – 32.
3. Анализ и обоснование методов обезвреживания и утилизации осадков сточных вод биологических очистных сооружений / И. С. Гуляева [и др.] // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. – 2012. – № 2. – С. 18—32.
4. Способ обезвреживания и утилизации отработанного активного ила / Брызгина Е. Ю. [и др.] // Нефтегазовое дело. – 2014. – № 3. – С. 124–133.
5. ГОСТ Р 17.4.3.07–2001. Охрана природы. Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений. – М: Стандартинформ, 2008. – 7 с.
6. ГОСТ 26213–91. Почвы. Методы определения органического вещества. – М: Издательство стандартов, 1992. – 8 с.
7. ГОСТ 26715–85. Почвы. Методы определения общего азота. – М: Издательство стандартов, 1984. – 11 с.
8. Методы контроля качества почв: учебно-методическое пособие для вузов / Д. Л. Котова [и др.] // Воронеж: Изд-во Воронежского государственного университета, 2007. – 106 с.
9. Феткуллина Р.Р., Гребенюк Л.В., Степанов М.В. Санитарно-бактериологические показатели отработанных илов Люберецкой станции аэрации // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сборник науч. трудов XIV Всероссийск. конф. молодых ученых с международ. участием. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2020. С.301-303.
10. Феткуллина Р.Р., Гребенюк Л.В., Степанов М.В. Содержание тяжелых металлов в отработанных илах Люберецкой станции аэрации // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сборник науч. трудов XIV Всероссийск. конф. молодых ученых с международ. участием. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2020. С.298-300.

СОДЕРЖАНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ОТРАБОТАННЫХ АКТИВНЫХ ИЛАХ С ЛЮБЕРЕЦКОЙ СТАНЦИИ АЭРАЦИИ

Феткуллина Р. Р., Гребенюк Л.В., Степанов М.В.

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

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

E-mail: evelor@mail.ru

Отработанный активный ил относится к многотоннажным отходам II класса опасности, утилизация которого затруднена из-за высокого содержания в нем нефтепродуктов, соединений тяжелых металлов и других токсичных поллютантов.

Нефть и нефтепродукты - наиболее распространенные загрязняющие вещества, присутствующие в сточных водах. Нефтепродукты представляют собой сложную смесь различных углеводородов (низко- и высокомолекулярных, предельных и непредельных, алифатических, ароматических, алициклических), а также неуглеводородных соединений серо-, кислород-, азотсодержащих и высокомолекулярных смолоасфальтеновых веществ с включенными в них тяжелыми металлами. Углеводороды составляют от 50 до 98 % от общей массы сырой нефти. Остальная, иногда довольно большая часть, приходится на неуглеводородные соединения, которые могут быть более токсичны и опасны для активного ила, чем углеводороды. Кроме того, нефть содержит до 10 % воды и минеральные соли: NaCl, MgCl₂, CaCl₂ [1].

При продолжительном поступлении нефтепродуктов на очистные сооружения и нарастании нагрузок на ил биоценоз может полностью разрушиться, а нефтепродукты в виде комков и агрегатов, иногда в виде пленки толщиной в несколько миллиметров, накапливаются на стенках аэротенков, вторичных отстойников. Тяжелые фракции нефтепродуктов накапливаются в активном иле. Комочки нефтепродуктов включаются в активный ил и могут даже использоваться организмами ила в качестве опоры. Накопленные в активном иле агрегаты нефтепродуктов с избыточным илом попадают в осадки [2].

К современным способам переработки активного ила, образующего в процессе очистки сточных вод, относятся: сжигание, пиролиз, хранение отработанного ила на иловых площадках, биологическая рекультивация

нефтезагрязненных земель, использование ила в качестве удобрений в сельском хозяйстве, применение в качестве белкового корма животных и птиц и др. [3, 4, 5, 6].

Известно, что в России использование осадков сточных вод в качестве удобрения допускается после их обезвреживания согласно СанПиН 2.1.7.573-96 «Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения». В целях исключения опасности загрязнения почв, сельскохозяйственной продукции и окружающей среды, необходимо знать количественное содержание токсичных элементов в используемых удобрениях.

Объектом настоящего исследования являлись образцы отработанного активного ила с полигона «Железнодорожный», расположенного в Московской области. Илы складировались на данный полигон с Люберецкой станции аэрации. На содержание нефтепродуктов были исследованы две категории образцов, различающиеся сроком хранения на полигоне (10 и 15 лет).

Для оценки уровня загрязненности исследуемых образцов определение массовой концентрации нефтепродуктов проводили путем экстракции из образца воздушно-сухой пробы хлороформом, отделении от полярных соединений методом колоночной хроматографии после замены растворителя на гексан и количественном определении гравиметрическим методом [7].

Из подготовленной пробы образцов отбирали навеску массой 50 г. Навеску помещали в колбу вместимостью 150 см³, смачивали хлороформом до влажного состояния. Затем несколько раз проводили экстракцию путем добавления 10–15 см³ хлороформа до получения в последней порции бесцветного экстракта. Время проведения каждой экстракции составляло 5–10 минут.

Экстракты фильтровали в коническую колбу через фильтр «красная лента». Остатки образцов в колбе, где проводилась экстракция, дополнительно промывали 5 см³ хлороформа. Хлороформный экстракт выпаривали в вытяжном шкафу на водяной бане.

Оставшийся в стаканчике после испарения хлороформа осадок растворяли 5–10 см³ гексана. Полученный раствор пропускали через хроматографическую колонку для избавления от полярных соединений. После того, как над оксидом алюминия оставался слой раствора 1–2 см, колонку промывали 2–3 порциями гексана (по 2–3 см³), предварительно ополоснув им стаканчик.

Гексан испаряли в токе воздуха при комнатной температуре. После полного удаления гексана стаканчик взвешивали на аналитических весах, выдерживали в течение получаса и повторно взвешивали. Взвешивание повторяли до достижения постоянной массы.

Массу нефтепродуктов, извлеченных из навески, определяли по разности массы стаканчика с остатком и пустого стаканчика. Содержание нефтепродуктов в исследуемых образцах рассчитывали по формуле:

$$X = A/B \times 1000,$$

где: X – содержание нефтепродуктов в образце, мг/кг;

A – найденное количество нефтепродуктов, мг;

B – навеска образца, взятой для анализа, г;

1000 — коэффициент пересчета в килограммы.

В ходе проведенного исследования было установлено содержание нефтепродуктов и их производных в образцах отработанного активного ила 10 лет хранения - 1090 ± 97 мг/кг, а в образцах ила 15 лет хранения - 2150 ± 154 мг/кг. Полученные результаты свидетельствуют о «низком» уровне загрязнения нефтепродуктами и их производными для отработанных илов 10 лет хранения, для отработанных илов 15 лет хранения уровень загрязнения соответствует «среднему».

Литература

1. Рекультивация иловых площадок / С. В. Храменков, В. А. Загорский, А. Н. Пахомов, А. В. Ганин // Жилищное и коммунальное хозяйство. - 2003. - № 10. - С.28-33.
2. Биохимическая очистка сточных вод нефтеперерабатывающей промышленности. [Электронный ресурс]: <http://www.studbooks.net> / (дата обращения 15.09.2021) – Загл. с экрана. – Яз.рус.
3. Скворцов, Л. С. Современные технологии очистки сточных вод и эколого–экономическая оценка их использования / Л. С. Скворцов, А. А. Коныгин, В. В. Шматова // Экология и промышленность России. – 2012. – № 5. – С. 4-8.
4. Бернадинер, М. Н. Термическое обезвреживание промышленных органических отходов / М. Н. Бернадинер, В. В. Жижин, В. В. Иванов // Экология и промышленность в России. – 2000. – № 4. – С.17–21.
5. Панов, В. П. Утилизация избыточных активных илов / В. П. Панов, И. В. Зыкова // Экология и промышленность России. – 2001. – № 12. – С. 2–3
6. Зайнуллин, Р. Р. Особенности утилизации и переработки осадков городских сточных вод / Р. Р. Зайнуллин, А. А. Галяутдинов // Журнал «Инновационная наука». – 2016. – С. 69–70.
7. ПНД Ф 16.1.41–04. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почв гравиметрическим методом. – М.. - 2004. – 13 с.

ОБЕСПЕЧЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ, ПРОГНОЗИРОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА МЕРОПРИЯТИЙ ПО ПРЕДУПРЕЖДЕНИЮ АВАРИЙ НА МАГИСТРАЛЬНОМ НЕФТЕПРОВОДЕ

Шарова А.Р., Кустанова И.И., Угланова В.З.

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

В настоящее время магистральный нефтепровод (НП) является одним из самых экономически целесообразных видов транспорта. Он представляет собой сложную систему с множеством узлов, несущих общий источник опасности – нефтепродукт [1, 2]. Как показывает практика, часто нефтепроводы прокладываются на территориях, вблизи населенных пунктов, пересекая железные и шоссейные дороги, водоемы. Основные причины аварий на линейной части магистральных нефтепроводов связаны с внешним воздействием на НП, коррозионными повреждениями; заводским браком труб и/или запорной арматуры; возможным браком строительно-монтажных работ.

Мировой и отечественный опыт эксплуатации МНП свидетельствует, что, несмотря на значительные достижения в области проектирования, строительства и эксплуатации НП, полностью исключить аварии не удастся. В связи с этим, работы и исследования, связанные с анализом и прогнозированием возможных потенциальных аварий на трубопроводе, а также разработка мероприятий по их предупреждению и минимизации последствий этих аварий актуальны. Более того, такие исследовательские работы являются важной частью при разработке документов промышленной безопасности объекта, а также обязательной трудовой функцией специалиста, согласно профессиональным стандартам [3, 5].

Целью данной работы является прогнозирование потенциальной ЧС на отдельном участке магистрального нефтепровода Куйбышев – Лисичанск, проходящий по территории Саратовской области, и предложение рекомендаций по разработке мероприятий по предотвращению возникновения ЧС. НП предусмотрен для перекачки экспортных смесей нефти в страны Восточной Европы. Общая протяженность составляет 1111 км по территории РФ и 312 км по территории Саратовской области (рис. 1). Объект относится ко 2 классу опасности.



Рисунок 1 – Нефтепровод «Куйбышев – Лисичанск».

Установлено, что для ЧС на исследуемом объекте характерны два вида сценариев развития аварии: наиболее вероятный и наиболее опасный. Для аварии с разливом нефти наиболее вероятно протекание ЧС без воспламенения, в этом случае образуется облако опасных для человека концентраций паров нефти. Сценарий наиболее опасный менее вероятен, но влечет за собой большие потери – это пожар или взрыв пролива нефти. Рассмотрен один из возможных сценариев развития аварии, при которой произошла разгерметизация магистрального нефтепровода «Куйбышев-Лисичанск» на 335 км с последующим разливом нефти.

Расчет основных параметров ЧС, необходимых для обоснования пожаровзрывоопасности объекта, показал, что рассматриваемая ЧС может носить региональный характер. Результаты расчета основных параметров, характеризующих пожар и взрыв, показали, что степень поражения людей в зависимости от дозы и интенсивности теплового излучения приведет к поражению персонала и может вызвать ожог 1 степени; полному разрушению подвергаются производственные здания – НПС «Бородаевка», при этом процент выживаемости персонала в этом случае составляет 0%. Рассматривая зону средних и умеренных повреждений (село Андреевка и река Малый Караман), поражение людей в данном случае связано с воздействием осколков (повреждение слуха, ушибы, вывихи конечностей и др.)

Основной задачей функционирования опасных производственных объектов в первую очередь является предотвращение возникновения ЧС и повышение безопасности объекта. В связи с этим на основании действующей нормативно-правовой базы на объекте должны выполняться мероприятия, направленные на снижение частоты разгерметизации нефтепровода и аварийных ситуаций.

Мероприятия можно разделить на [6, 7]:

- **инженерно-технические**, направленные на выявление дефектов нефтепровода, с последующим ремонтом или заменой изношенных и опасных участков;
- **организационные**, которые направлены на проведение с персоналом противоаварийных тренировок по локализации аварий и пожаров и проверку знаний норм и правил промышленной безопасности сотрудников аттестационной комиссией.

Часть из указанных мероприятий на данном объекте проводится, однако, по результатам расчетов предлагаем ввести дополнительные мероприятия, повышающие уровень безопасности не только персонала объекта, но и населения сёл, а именно:

- информирование, оповещение и обучения населения в случае возникновения ЧС, повышение уровня культуры безопасности населения;
- использование автоматизированных и компьютерных средств раннего обнаружения угрозы возникновения ЧС.

Литература

1. ФЗ «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» от 21.07.1997 № 116-ФЗ.
2. Строительные нормы и правила СНиП 2.05.06-85 «Магистральные трубопроводы» от 30 марта 1985 г.
3. Руководство по безопасности «Оценка технического состояния магистральных нефтепроводов на соответствие требованиям нормативно-технических документов» от 21.11.2014.
4. Постановление Правительства РФ от 12.10.2020 № 1661 «О лицензировании эксплуатации взрывопожароопасных и химически опасных производственных объектов I, II и III классов опасности».
5. ГОСТ 30333-2007 «Паспорт безопасности химической продукции. Общие требования» от 01.01.2009.
6. ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» от 22.07.2008 № 123-ФЗ.
7. Профессиональный стандарт «Специалист в сфере промышленной безопасности» от 16 декабря 2020 года № 911н.

Научное издание

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ХИМИИ**

Сборник научных трудов
XV Всероссийской конференции молодых ученых
с международным участием

Ответственный за выпуск: Шиповская А.Б.

Технический редактор: Гегель Н.О.

Компьютерная верстка: Гегель Н.О.

Формат 84x60 1/16

Усл.печ.л. 17,7

Бумага офсетная

Гарнитура Times New

Заказ № 290

Тираж 60 шт.

Roman

Издательство «Саратовский источник»

г. Саратов, ул. Кутякова 138б, 3 этаж.

Тел. (8452) 52-05-93

E-mail: saristoch@bk.ru

Отпечатано в типографии «Саратовский источник»