

**Секция 1**  
**ФИЗИКО–ХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ**  
**И ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ**  
**И МАТЕРИАЛОВ**

## **ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТОВ ЙОДА И БРОМА – НОВЫЙ ПОДХОД К РАЗВИТИЮ ЙОДО-БРОМНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РОССИИ**

**Акчурин С. В., Муштакова С.П.**

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
410012, г. Саратов ул. Астраханская, 83  
E-mail: akchurin.serzh@yandex.ru

Все большее значение для получения йода и брома приобретают попутные воды нефтегазовых месторождений. Среди них встречаются подземные воды с высокими и аномально-высокими концентрациями йода. Однако расположение подобных скважин на достаточном удалении от стационарных производств галогенов не позволяет вовлекать столь ценное сырье для реального применения. Между тем, существует подход, который позволяет вовлекать в оборот указанное сырье. Он заключается в получении концентратов галогенов непосредственно на промыслах, в мобильных комплексах, позволяющих быстро извлекать галогены из воды, отделенной от нефти и, направляемой на закачку в нагнетательные или иные принимающие скважины.

В работе определены направления реализации указанного подхода. Они заключаются, прежде всего, в уходе от первичного подкисления значительных объемов вод для проведения окисления галогенид-ионов. Вместо этой традиционной операции осуществляется кинетически быстрый процесс их извлечения путем проведения обменных реакций галогенид-ионов с анионами подобранного ионообменного агента. Высокая скорость процесса реализуется на базе применения метода жидкофазной эмульсионной мембранной экстракции. Создание развитой системы микроэмульсий легко реализуется на типовом оборудовании – реакторах с регулируемым перемешиванием, что позволяет легко и быстро осуществить процессы извлечения галогенид-ионов как на стационарных заводах по получению йода и брома, так и на передвижных мобильных комплексах по получению концентратов галогенов.

В качестве экстрагентов галогенид-ионов использовались соли тетраалкиламмония, выбор которых определялся дифильностью их свойств, дающей возможность размещения гидрофобного катиона в объеме несмешивающейся с водой органической фазы, а галогенид-ионов на границе раздела фаз «вода – органический растворитель».

Выбор органического экстрагента во многом определяется природой аниона соли, позволяющего проводить селективное извлечение галогенид-ионов. Так, для первичного извлечения из пластовых вод йодид-ионов необходимо применять соли с бромид-ионом, а для последующего извлечения бромид-ионов необходимо применять нужные хлоридные соли тетраалкиламмония.

Вторым важным фактором, обуславливающим эффективность экстракции, является размер катиона соли, а также природа радикала в нем, определяющие степень ассоциации составных частей применяемых солей, их гидрофобность и величину растворимости в каждой из фаз. Выявлено, что катионы солей, содержащие в катионе радикалы до пентила, извлекают галогенид-ионы на уровне, не превышающем 30%. В то же время катионы с очень большими радиусами придают солям малую величину растворимости в органической фазе и вследствие этого малую степень извлечения искомым галогенид-ионов.

Весьма существенно влияние природы органического растворителя, который с одной стороны должен обеспечивать достаточную величину растворимости применяемых солей, а с другой, быть малорастворимым в воде, и приемлемым по экологическим и экономическим параметрам. Выявлено, что для решения наших задач в наибольшей степени этим требованиям отвечают толуол и ксилол.

Разработаны способы окисления галогенидных солей тетраалкиламмония в органической фазе и последующие процессы выделения из них извлекаемых галогенов. Показано, что сравнимыми по эффективности реагентами, извлекающими йод, являются ионообменная смола марки Lewatit M-500WS, медь и активированный уголь. Выделение галогенов из органической фазы позволяет направить раствор соли в растворителе на повторный цикл экстракции галогенов.

Разработанная концепция и полученные результаты позволили сформировать схему процесса последовательного получения концентратов йода и брома, которая является основой создания передвижных мобильных комплексов, позволяющих применять сырье с аномально-высокими концентрациями йода в различных регионах добычи углеводородного сырья.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ОКСАЦИЛЛИН–СЕРЕБРО(I)

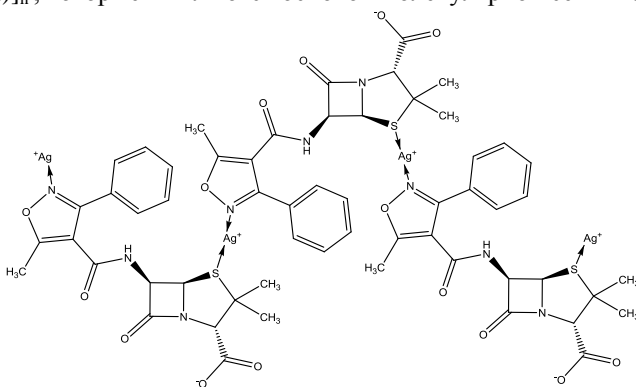
Алексеева Е.П., Алексеев В.Г., Пахомов П.М.

Тверской государственный университет  
170002, Тверь, Садовый переулок, 35  
E-mail: lizaalex2605@yandex.ru

Анализ научной литературы показывает, что в последние годы происходит значительный рост интереса к соединениям серебра как эффективным антимикробным средствам широкого спектра действия. Существенное преимущество соединений серебра по сравнению с органическими антибиотиками состоит в отсутствии эффектов развития грибковых заболеваний и «привыкания» болезнетворных микроорганизмов. При этом сфера применения неорганических солей серебра в медицине ограничена из-за их сильного прижигающего действия на живые ткани. Этот эффект может быть уменьшен при использовании устойчивых комплексных соединений серебра с биолигандами. Исследования показали, что некоторые широко используемые пенициллиновые и цефалоспориновые антибиотики в водных растворах образуют устойчивые комплексы с ионами серебра [1, 2]. Эти данные послужили основой для начала наших исследований по созданию комбинированных антимикробных препаратов на основе серебряных комплексов антибиотиков. В ходе этих экспериментов был впервые обнаружен эффект гелеобразования при взаимодействии растворов  $\text{AgNO}_3$  и натриевой соли оксациллина ( $\text{NaOxa}$ ).

При смешении компонентов образуется белый коллоидный раствор, который в течение нескольких минут превращается в бесцветный прозрачный тиксотропный гель. Гелеобразование в системе  $\text{NaOxa}$ – $\text{AgNO}_3$  возможно при мольном соотношении компонентов от 1:1 до 9:1. Оптимально соотношение 1.75:1. Гелеобразование не сопровождается кислотно-основными взаимодействиями. Исходные растворы антибиотика и получаемый гидрогель имеют практически нейтральную реакцию. Химическая структура антибиотика не изменяется. Это подтверждается данными ИК-спектроскопии. Спектры оксациллина, выделенного из исходного препарата его натриевой соли и из гидрогеля, идентичны. Оксациллин-серебряный гидрогель – устойчивая система, способная сохраняться в течение длительного времени без синерезиса. Можно отметить только происходящее постепенно, в течение

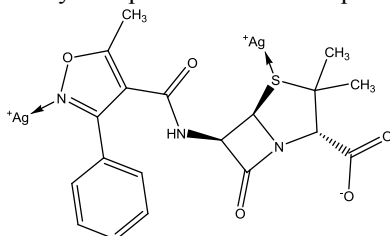
нескольких суток, изменение окраски от бесцветной к желтой и далее к темно-красной. При этом гель остается прозрачным. Скорее всего, изменение окраски обусловлено восстановлением ионов серебра и образованием наночастиц серебра, которые обнаруживаются методом электронной микроскопии. Термическая устойчивость геля достаточно высока. Он выдерживает нагревание до 80 °С, не теряя формы и прозрачности, происходит лишь изменение его окраски от бесцветной до темно-коричневой. При 90 °С гель разрушается с образованием осадка  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Учитывая, что для низкомолекулярных веществ гелеобразование в разбавленных растворах не характерно, можно предположить, что в системе образуются полимерные комплексы  $[\text{Ag}(\text{Oxa})]_n$ , которые и являются основой молекулярной сетки геля.



Исследование геля методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что его надмолекулярная структура состоит из переплетенных стержнеобразных агрегатов, имеющих практически одинаковый диаметр около 20 нм. Стержни состоят из кластеров диаметром около 3 нм. Исследование раствора, содержащего  $\text{NaOxa}$  и  $\text{AgNO}_3$  в мольном соотношении 10:1, методом динамического рассеяния лазерного излучения на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS показало существование в растворе агрегатов размером около 300 нм.

Попытки получить гидрогели на основе других антибиотиков пока не увенчались успехом. Отсюда можно сделать вывод, что принципиально важным для образования полимерных комплексов является присутствие в структуре оксациллина изоксазольного цикла. Мы предполагаем, что ионы серебра координируют оксациллин через атом азота изоксазольного цикла и тиоэфирный атом серы. Если это предположение верно, то аналогичные по структуре оксациллину антибиотики флоксациллин, диклоксациллин и флоксациллин также

должны образовывать гидрогели с нитратом серебра. К сожалению, эти препараты не производятся в России и не импортируются, и нам пока не удалось приобрести их для проведения исследований. Такая модель структуры объясняет невозможность образования геля при избытке ионов серебра, так как это способствует образованию биядерных комплексов и препятствует образованию полимеров.



В то же время гель может включать значительный избыток оксациллина или другой антибиотик, например, ампициллин. Антимикробная активность оксациллин-серебряного геля и его компонентов (растворов NaOxa и  $\text{AgNO}_3$ ) была исследована на тестовых культурах микроорганизмов: *Bacillus subtilis* 6633, *Staphylococcus aureus* P209 ATCC 25923, *E. coli* ATCC 25922, *Shigella sonnei* III №1908, *Salmonella typhimurium* 5715, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Candida albicans* ATCC 885-653. Раствор NaOxa проявил активность только в отношении *B. subtilis*, *S. aureus* и *E. coli*. Гель показал антибактериальную активность в отношении всех культур, более высокую, чем раствор  $\text{AgNO}_3$ .

Таким образом, оксациллин-серебряный гидрогель перспективен для применения в медицине для лечения инфицированных ран и ожогов как весьма удобная комбинированная лекарственная форма антибиотика и серебра, обладающая антимикробным и ранозаживляющим действием. Гель может быть легко приготовлен в любом медицинском учреждении и даже в домашних условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке АВЦП "Развитие научного потенциала высшей школы (2009 - 2010 годы)", проект № 2.1.1/6867.

#### Литература:

1. Алексеев В.Г., Демская Л.В. Комплексообразование серебра(I) с ампициллином, амоксициллином и цефалексимином // Координационная химия. 2007. Т.33. № 3. С. 211 – 215.
2. Алексеев В.Г. Бионеорганическая химия пенициллинов и цефалоспоринов. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2009. – 104 с.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА О-СЕМИХИНОНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА

Арапова А.В.<sup>а</sup>, Смирнова Н.Н.<sup>б</sup>, Скородумова Н.А.<sup>а</sup>, Бубнов М.П.<sup>а</sup>,  
Абакумов Г.А.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,

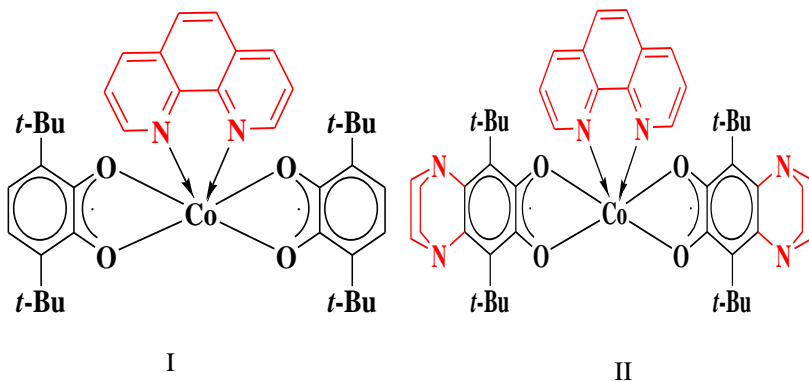
Российская Федерация, 603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

<sup>б</sup>Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Российская Федерация, 603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23/5

E-mail: av\_arapova@iomc.ras.ru

Методом адиабатической вакуумной калориметрии изучена теплоемкость  $C_p^o$  (1,10-фенантролин)бис(3,6-ди-трет-бутил-о-бензосемихинон)кобальта (I) и (1,10-фенантролин)бис(5,8-ди-трет-бутил-2,3-дигидро-1,4-этанохиноксалин-6,7-дион)кобальта (II) в интервале 7 – 330 К.



По экспериментальным данным о  $C_p^o = f(T)$  рассчитаны термодинамические функции изученных комплексов: энтальпия, энтропия и функция Гиббса нагревания от  $T \rightarrow 0$  К до  $T = 330$  К.

Для комплекса (I) в интервале 214 – 234 К наблюдается аномальное отклонение теплоемкости от нормального хода, энтальпия аномалии  $301 \pm 10$  Дж/моль. В интервале температур 240–281 К происходит резкое увеличение теплоемкости, связанное с редокс-изомерным переходом

семихинон–катехолатной формы Co(III) в бис-семихиноновую Co(II). Определены термодинамические характеристики этого перехода:  $\Delta H_{tr} = 6.320 \pm 0.079$  кДж/моль,  $\Delta S_{tr} = 24.8 \pm 0.3$  Дж/(К·моль).

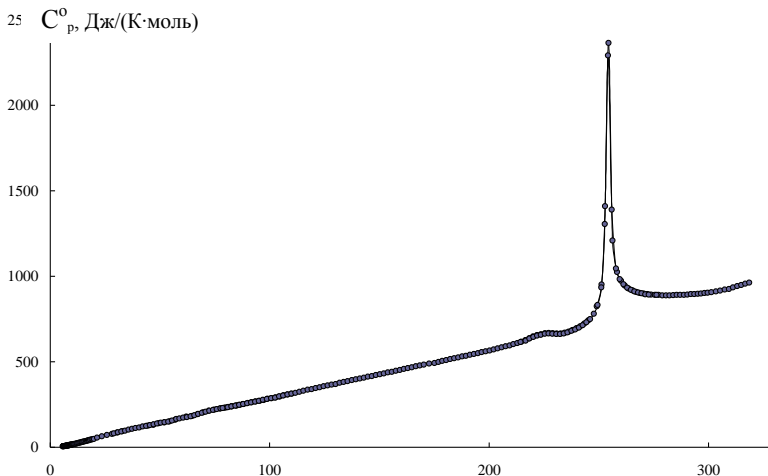


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости комплекса (I).

Температурная зависимость теплоемкости комплекса (II) не имеет аномалий, так как этот комплекс находится в биссемихиноновой форме во всем изученном температурном интервале. Полученные данные подтверждаются результатами магнетохимических исследований.

Проведено изучение низкотемпературной теплоемкости исследованных комплексов на основе теории теплоемкости твердых тел Дебая и ее мультифрактального обобщения. Найденные значения фрактальной размерности  $D = 1.2$  для (I) и  $1.3$  для (II) свидетельствуют о преимущественно цепочечном строении этих комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 09-03-12241, 08-03-00214а), гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ-7065.2010.3), Программ фундаментальных исследований Президиума РАН (№№ 7, 21)



# ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННАЯ МОДИФИКАЦИЯ УЛЬТРА-И МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МЕМБРАН НАНОКРИСТАЛЛИТАМИ ПИРОУГЛЕРОДА

Евтюгина Г.Н., Солдатов А.П., Сырцова Д.А., Паренего О.П.

ИНХС РАН

119991, Москва, Ленинский пр. 29

E-mail: evt@ips.ac.ru

Основными характеристиками процессов мембранного разделения являются производительность и селективность. Один из путей улучшения этих показателей заключается в модификации пористой структуры мембран. Существующие в настоящее время способы модификации улучшают их селективность, путем уменьшения размера пор, проводимого по всей глубине селективного слоя, что приводит к существенному снижению производительности. Естественно, вариант одновременного улучшения обоих показателей является наиболее рациональным.

С этой целью, нами впервые предложен метод модификации пористой структуры неорганических мембран наноразмерными кристаллитами пироуглерода (НКП), заключающийся в уменьшении размера пор путём осаждения НКП не по всей глубине селективного слоя, а лишь в их устье. При этом объектами модификации служили ультрафильтрационные мембраны (УМ), с целью получения из них газоразделительных и микрофильтрационные (ММ) для получения УМ. Такой подход направлен на создание разделительных элементов, сочетающих высокую производительность с хорошей селективностью.

## Экспериментальная часть

Объектами модификации являлись композиционные мембраны «Trumem»: УМ ( $\text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  на пористой стали,  $D_{\text{пор}} = 50$  нм) и ММ ( $\text{TiO}_2$  на пористой стали,  $D_{\text{пор}} = 180$  нм). Толщина селективного слоя  $\sim 20$  мкм.

Осаждение НКП проводили при 900, 800 и 650°C на высокотемпературной установке с кварцевым реактором [1], используя в качестве пиролизуемых компонентов  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_3\text{H}_8$ , соответственно, давление варьировали в интервале 4,9 - 100 кПа.

Исследование сколов мембран проводили в полевом эмиссионном растровом электронном микроскопе марки JSM-6700F с приставкой для энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС) JED-2300F фирмы JEOL (Япония). Газопроницаемость мембран изучали дифференциальным

методом с газохроматографическим окончанием и волнометрическим при  $T_{\text{комн}}$  и  $\Delta P = 1$  атм. Течение жидкостей через мембраны изучали методом вакуумной фильтрации на приборе ПВФ-47 (НПП «Баромембранная технология, ЗАО «Мембраны») при  $T=20-22^\circ\text{C}$  и  $\Delta P=1$  атм.

### Результаты

При исследовании глубины нанесения НКП в порах мембран, с применением в качестве пиролизуемого газа  $\text{CH}_4$ , показано, что при повышении давления в реакционной зоне от 4,9 до  $\sim 100$  кПа их глубина осаждения в порах уменьшается. Это объясняется сменой режимов диффузии с кнудсеновского на пуазейлевский. Известно, что отношение длины свободного пробега молекулы  $\text{CH}_4$  к диаметру пор мембран ( $\lambda/D$ ) при 4,9 кПа и  $800^\circ\text{C}$  составляет 94, что отвечает кнудсеновскому режиму, а при  $\sim 100$  кПа  $\lambda/D \sim 5$  (пуазейлевский режим). Это подтверждают данные электронномикроскопического исследования структур мембран на рис. 1.

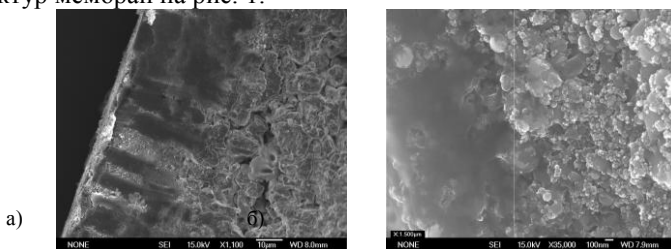


Рис. 1. Фотографии сколов УМ с нанесением НКП при  $800^\circ\text{C}$ :

а) при 4,9 кПа; б) при 99,3 кПа

В случае УМ при 4,9 кПа глубина осаждения НКП равна толщине селективного слоя, а при давлении  $\sim 100$  кПа НКП наблюдаются только в устье пор на глубине  $\sim 1,5$  мкм. В случае ММ из аналогичных рассуждений показано, что осаждение НКП происходит в устье пор при давлении  $\text{CH}_4$  свыше 40 кПа. При помощи методов СЭМ и ЭДС определили точные значения глубины осаждения НКП в порах (рис.2).

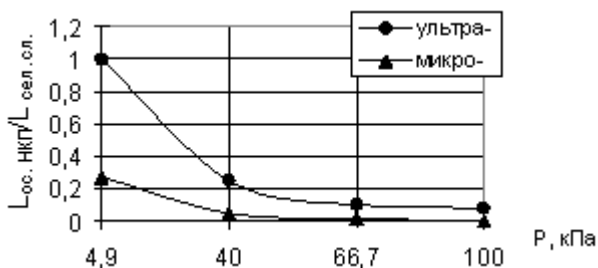


Рис. 2. Изменение глубины нанесения НКП в порах УМ и ММ в зависимости от давления

Используя предложенный метод, получили модифицированные образцы УМ (табл. 1) и ММ (табл. 2).

Таблица 1  
Транспортные и селективные характеристики модифицированных УФ мембран в сравнении с литературными данными  
(C<sub>1</sub>- пиролизуемый газ CH<sub>4</sub> при 900 и 800°С; C<sub>3</sub>- пиролизуемый газ C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> при 650°)

Мембрана	m <sub>нкп</sub> , мг	Проницаемость Q·10 <sup>8</sup> , моль/(м <sup>2</sup> ·с·Па)			Селективность, α	
		CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
Исх. УМ	–	245	397	141	1,6	2,8
1 C <sub>1(900°С)</sub>	50,6	72,2	191	53	2,6	3,6
2 C <sub>1(800°С)</sub>	13,2	7	93	–	13,3	–
3 C <sub>3(650°С)</sub>	9,5	93	221	64	2,4	3,5
УМС [2]	–	11,6	34,7	7,1	3,0	4,8
ЦМ [3]	–	0,02	0,96	0,16	48	6
Идеальная селективность по Кнудсену					2,8	3,7

Из табл. 1 видно, что мемб. № 1 и 3, селективности которых близки к кнудсеновской, по своей производительности на порядок превосходят углеродные молекулярно-ситовые мембраны (УМС), а мемб. № 2, на два порядка превышает аналогичные характеристики цеолитных мембран (ЦМ) при этом отличается хорошей селективностью.

Таблица 2  
Сравнение производительности исходных и модифицированных ММ мембран

Мембрана	D <sub>пор</sub> , нм	Проницаемость Q·10 <sup>5</sup> , мл/(с·см <sup>2</sup> ·см.рт.ст.)	
		этанол	додекан
Исх. ММ	180	35,1	36,8
1	53,7	26,2	28,1
2	40,2	18,6	20,4
3	31,4	16,6	17,1
Исх. УМ	50	3,1	3,3

В табл. 2 модифицированные ММ характеризуются размером пор, отвечающим ультрафильтрационной области, но их производительность по изученным жидкостям в ~ 5-10 раз превосходит значения УМ.

### Заключение

Приведённые результаты однозначно показывают, что новый метод целенаправленной модификации ультра- и микрофильтрационных неорганических мембран позволяет на порядки повышать их производительность при хорошей селективности. Метод является перспективным и практически значимым.

1. Солдатов А.П., Березкин В.В., Гонтарь И.В., Евтюгина Г.Н., Паренато О.П.// ЖФХ, 2008, Т. 82, № 6, С. 1124-1130
2. Gilron J., Soffer A. // J. Membr. Sci., 2002, V. 209, P. 339-352
3. Ying C., Hidetoshi K. and Ken-ichi O. // J. Mater. Chem. , 2004, 14, p. 924 – 932.

# ПОЛИТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ ИОДИД КАЛИЯ – ВОДА – ТРЕТИЧНЫЙ БУТИЛОВЫЙ СПИРТ

Ермачкова Ю.А., Рубцова Е.М., Варламова Т.М.

Институт химии Саратовского государственного университета  
имени Н.Г. Чернышевского  
Астраханская ул., д. 83, г. Саратов, Россия, 410012  
E-mail: Rubtsovaem@mail.ru

Настоящее сообщение является продолжением исследований по изучению растворимости иодида калия в водно – спиртовых растворах. Тройная система иодид калия – вода – третичный бутиловый спирт изучена ранее методом сечений при 25°C и атмосферном давлении [1]. Установлено, что данная система, в отличие от систем иодид калия – вода – спирт (этиловый, пропиловый, изопропиловый), относится к системам с высаливанием.

С целью определения температуры образования критической ноды монотектического равновесия изучены фазовые равновесия в системе иодид калия – вода – третичный бутиловый спирт визуально-политермическим методом в интервале 5-30°C. Температуру фазового перехода в случае жидкофазных равновесий определяли путем последовательного нагревания и охлаждения смеси, отмечая визуальное исчезновение или образование второй жидкой фазы. Температуру фазового перехода с образованием/растворением твердой фазы находили только путем последовательного медленного нагревания смеси, отмечая исчезновение последнего кристалла. Признаком установления равновесия в гетерогенной смеси была воспроизводимость результатов измерений температуры фазового перехода. Равновесную твердую фазу в смесях компонентов тройной системы идентифицировали методом термического анализа.

В состав тройной системы иодид калия – вода – третичный бутиловый спирт входят три двойные: иодид калия – вода, иодид калия – спирт, спирт – вода. По данным литературы [2] иодид калия хорошо растворим в воде и имеет положительный температурный коэффициент растворимости; растворимость соли в третичном бутиловом спирте незначительна [3]. Водно – спиртовые растворы в изученном интервале температур гомогенны до состава, содержащего ~80 мас. % спирта [4, 5].

Исследованы фазовые равновесия в смесях компонентов по

тринадцати сечениям концентрационного треугольника системы иодид калия – вода – третичный бутиловый спирт в интервале 5-30°C. Смеси компонентов первого сечения характеризовались переменным содержанием третичного бутилового спирта и постоянным соотношением масс иодида калия и воды; смеси компонентов II-X сечений – переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс воды и третичного бутилового спирта; смеси компонентов XI-XIII сечений характеризовались переменным содержанием воды и постоянным соотношением масс иодида калия и третичного бутилового спирта. Для определения температуры образования критической ноды монотектического равновесия и в дальнейшем состава критической точки построена политерма фазовых состояний по первому сечению, которая состоит из двух кривых, разделяющих поля насыщенных растворов в отношении иодида калия и монотектического равновесия. По полученным экспериментальным данным определена температура образования критической ноды монотектического равновесия, соответствующая началу расслаивания (10,3°C) в данной системе.

Политермы фазовых состояний II, IX и X сечений состоят из кривых, отделяющих друг от друга два поля фазовых состояний: гомогенных и насыщенных растворов. Политермы сечений с III по VIII качественно аналогичны и представляют собой кривые, сходящиеся в одной точке и отделяющие друг от друга четыре поля фазовых состояний: гомогенных растворов, насыщенных растворов в отношении соли, расслоения и трехфазного монотектического равновесия. Политерма сечения XIII состоит из кривой, отделяющей поле насыщенных растворов в отношении соли от поля трехфазного равновесия монотектического типа. Смеси компонентов сечений XI и XII были исследованы с целью определения концентрационных границ поля трехфазного равновесия эвтонического типа.

Политермы изученных сечений использованы для построения изотермических фазовых диаграмм системы иодид калия – вода – третичный бутиловый спирт в интервале 5.0-30.0°C.

#### Литература

1. Варламова Т.М., Рубцова Е.М., Муштакова С.П. и др. // Изв. Саратов. ун-та. Нов. Сер. Химия. Биология. Экология. 2009. Т. 9. Вып. 2. С. 27-32.
2. Справочник по растворимости Т.1. Бинарные системы. Кн.1. М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1961. 960 с.
3. Ginnings P.M., Robbins D. // J. Am. Chem. Soc. 1930. V. 52. P. 2282-2283.
4. J.C. Rosso, L. Carboneel. // Compt. Rend. Acad. Sc. Paris. 1968. T. 267. S. 4 – 6.
5. Анисимов М.А., Есипов В.С., Запрудский В.М. и др. // Журн. структ. химии. 1977. Т. 18, № 5. С. 835-843.

# ПЛОТНОСТЬ, ВЯЗКОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МИНЕРАЛЬНОЙ ВОДЫ

Иванова Е.И., Филатова Е.Г.

Иркутский государственный технический университет  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова 83  
E-mail: evgiv84@mail.ru

Величина удельной электрической проводимости природных вод широко используется в программах наблюдений за состоянием водной среды и для оценки минерализации вод. Удельная электропроводность воды служит удобным суммарным индикаторным показателем антропогенного воздействия на окружающую среду.

В работе изучены физико-химические свойства минеральных вод, в частности, плотности, вязкости и электропроводности. Исследование плотности и вязкости растворов осуществляли по известным методикам. Плотность определяли пикнометрическим методом. Вязкость изучали на вискозиметре ВПЖ-1 с подвесным уровнем. Электропроводность исследуемых растворов измеряли с помощью кондуктометра «Эксперт-002». Термостатирование осуществляли водяным термостатом, с точностью  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ . В эксперименте использовали минеральную воду Иркутская, Кука курортная, Аршан, Эссенуки 4.

Плотность и вязкость измеряли в широком интервале температур. Экспериментальные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

Плотность и вязкость минеральных вод в интервале температур 293-333К

Минеральная вода		Иркутская	Кука курортная	Аршан	Эссенуки 4
293К	$\rho, 10^{-3} \text{ кг/м}^3$	1,0029	1,0018	1,0021	1,0056
	$\eta, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	0,9270	1,0009	1,0780	0,9713
298К	$\rho, 10^{-3} \text{ кг/м}^3$	0,9997	0,9993	1,0009	1,0031
	$\eta, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	0,8655	0,8936	0,9397	0,8761
303К	$\rho, 10^{-3} \text{ кг/м}^3$	0,9975	0,9970	0,9971	1,0008
	$\eta, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	0,8512	0,8398	0,8741	0,8582
313К	$\rho, 10^{-3} \text{ кг/м}^3$	0,9917	0,9913	0,9914	0,9943
	$\eta, 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	0,6642	0,6634	0,6848	0,6396

323K	$\rho$ , $10^{-3}$ кг/м <sup>3</sup>	0,9833	0,9781	0,9842	0,9921
	$\eta$ , $10^{-3}$ Па·с	0,5509	0,5349	0,5847	0,5359
333K	$\rho$ , $10^{-3}$ кг/м <sup>3</sup>	0,9766	0,9753	0,9752	0,9791
	$\eta$ , $10^{-3}$ Па·с	0,4652	0,4646	0,5049	0,4589

Во всех случаях плотность и вязкость минеральных вод закономерно уменьшается с ростом температуры. По полученным температурным зависимостям были рассчитаны энергии активации вязкого течения (табл. 2).

Таблица 2

Энергия активации вязкого течения минеральных вод

Минеральная вода	Иркутская	Кука курортная	Аршан	Эссенуки 4
Е, кДж/моль	14,54	15,98	15,45	15,79

В ходе экспериментов определена удельная электрическая проводимость минеральной воды. Для оценки воспроизводимости получаемых результатов измерения сопротивления в ходе эксперимента производили 3-4 раза, а в дальнейшем при расчетах использовали среднее значение. Величина электропроводности после заполнения ячейки непрерывно повышается во времени до достижения асимптотического значения, что объясняется дегазацией воды. Величина асимптоты составляет ( $\cdot 10^3$ , См / см ) 15,63 для Эссенуки, 5,51 для Аршана, 4,72 для Куки курортная и 5,95 для Иркутской воды. Эти значения достигаются в открытой ячейки за 80 - 90 минут.

Исследована зависимость электрической проводимости от температуры. С повышением температуры растворимость газа в воде понижается, что также приводит к увеличению электропроводности исследуемых вод. В табл. 3 приведены значения коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$ , эмпирической формулой Кольрауша, рассчитанные по полученным экспериментальным данным.

Таблица 3

Значения эмпирических коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$

Минеральная вода	t, °C	$\chi \cdot 10^3$ , См / см	$\alpha$	$\beta$
Кука	30	4,608	0,021	0,00006
	40	5,504	0,021	0,00006
Эссенуки 4	30	14,707	0,019	0,00003
	40	17,341	0,019	0,00003

Значение коэффициента  $\alpha$  для воды Кука составило 0,021, а для воды Эссенуки - 0,019 (табл. 3). Значение коэффициента  $\alpha$  для

сильных кислот приводится в литературном источнике, равным 0,0164. В случае слабых электролитов коэффициенты  $\alpha'$  больше, чем для сильных. На основании полученных экспериментальных результатов найдены коэффициенты температурных зависимостей удельной электрической проводимости для исследуемых вод (табл. 4).

*Таблица 4*

**Температурные зависимости электропроводности**

Минеральная вода	$\chi = f(t)$ , См / см	Коэффициент корреляции
Иркутская	$\chi = 0,108t + 2,819$	0,994
Аршан	$\chi = 0,099t + 3,449$	0,993
Кука курортная	$\chi = 0,092t + 1,903$	0,996
Эссенгуки 4	$\chi = 0,0044t + 15,01$	0,933

Одним из важнейших показателей качества воды является pH. Величина водородного показателя имеет большое значение для химических и биологических процессов, происходящих в природных водах. В ходе экспериментов контролировали pH минеральной воды (табл. 5).

*Таблица 5*

**Значения pH минеральной воды**

t, мин	Иркутская	Аршан	Кука курортная	Эссенгуки 4
	pH	pH	pH	pH
1	4,87	5,60	5,76	7,19
10	5,02	5,62	5,91	7,22
30	5,17	5,71	6,05	7,24
60	5,22	5,77	6,10	7,25
90	5,24	5,88	6,11	7,25

Значение pH во времени увеличивается так как углекислый газ выделяется из воды, концентрация  $\text{CO}_2$  при этом уменьшается, и концентрация ионов водорода тоже уменьшается, со смещением состава воды в сторону нейтральных значений.. У минеральной воды Иркутская зафиксировано наименьшее значение pH (от 4,87 до 5,24) по сравнению с другими пробами, что можно объяснить значительным содержанием анионов  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Полученные экспериментальные сведения представляются полезными для оценки лечебного качества минеральных вод и понятия механизмов их воздействия на организм человека.



## ФОТОХРОМИЯ МОНО- И БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИМАНТРЕНА.

**Келбышева Е. С., Лойм Н. М., Езерницкая М. Г., Стрелкова Т. В.,  
Борисов Ю. А., Телегина Л. Н.**

НИИ элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28  
E-mail: Kellena80@mail.ru

Недавно значительное развитие получило создание фотохромных систем на основе металлорганических соединений. Редкими примерами в этой области являются фотохромные системы на основе циклопентадиенильных комплексов переходных металлов. Тем не менее, недавно была показана перспективность использования для этих целей производных цимантрена [1,2]. С целью поиска новых фотохромных систем на основе циматрена в настоящей работе рассмотрено фотохимическое поведение ряда его производных с группами в боковой цепи циклопентадиенильного кольца, способных к хелатированию. Так, было продемонстрировано, что монозамещенные моно- и бифункциональные производные цимантрена, содержащие карбаматную, амидную, кетонную, иминную группы и пиридиновый или олефиновый фрагменты (Рис. 1) дают фотохромные системы с высокими квантовыми выходами.

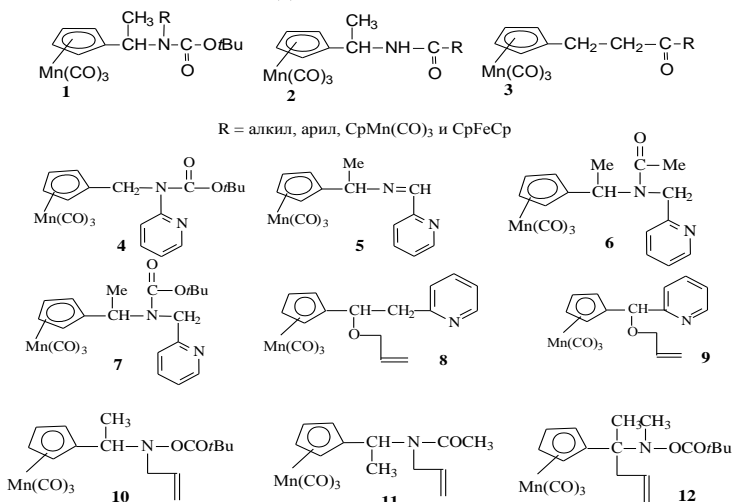


Рис. 1.

С помощью ИК-, ЯМР-, УФ- и КД-спектроскопии установлено, что в результате фотолиза ртутной лампой 150 Ватт раствора трикарбонильных комплексов марганца **1-3** образуются стабильные дикарбонильные хелатные соединения за счет координации атома кислорода СО-группы в боковой цепи на атоме марганца (Рис.2). Строение этих комплексов было также подтверждено расчетными методами.

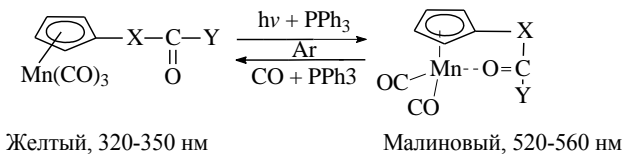


Рис. 2.

В случае фотолиза трикарбонильных комплексов марганца **4, 6-9** образуются стабильные дикарбонильные хелатные соединения за счет координации атома азота пиридинового кольца на атоме марганца. В случае соединений **8** и **9** были зафиксированы и внутримолекулярные комплексы Mn с олефиновым фрагментом. Однако в отличие от соединения **9**, где хелатный олефиновый дикарбонильный комплекс образуется в небольших количествах (выход не более 14%), в случае соединения **8**, имеющего более длинную боковую цепь, оба комплекса получают в равных количествах, причем пириidinовый комплекс в ходе темновой реакции изомеризуется в олефиновый. Также строение хелатного комплекса фотолиза соединения **9** подтверждено методом РСА. Фотолиз имина **5** приводит к образованию единственного хелатного дикарбонильного комплекса со связью Mn-N от иминной группы (Рис.3).

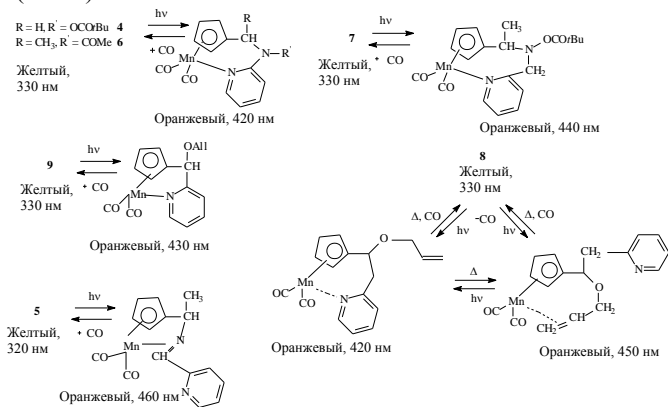


Рис. 3

В случае фотолиза соединений с олефиновым фрагментом и амидными **11** или карбаматными **10** остатками образуются два стабильных хелатных дикарбонильных комплекса за счет координации двойной связи аллильного фрагмента и за счет координации СО-фрагментов амидного или карбаматного остатка с атомом марганца, обладающие различными спектральными параметрами. Фотолиз в бензоле или гексане карбамата **12**, содержащего аллильную группу у атома С1 заместителя, протекает с преимущественным образованием карбаматного хелата, то есть этот хелат является кинетическим продуктом облучения **12**. Однако, в темновых условиях карбаматный комплекс медленно полностью изомеризуется в термодинамически более стабильный олефиновый хелатный комплекс, а в закрытой системе параллельно взаимодействует с окисью углерода и переходит в исходный трикарбонильный комплекс **12** (Рис. 4).

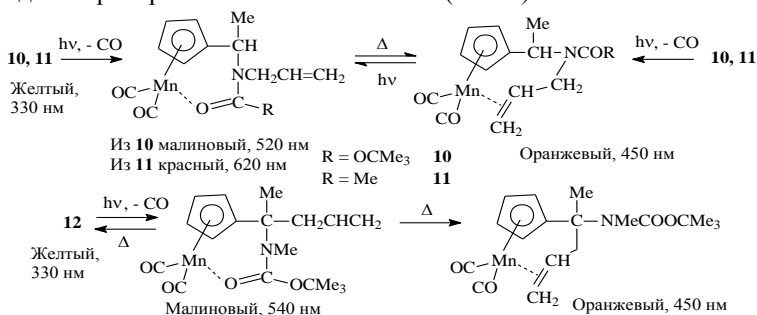


Рис. 4

Дикарбонильные хелатные комплексы обладают высокой термодинамической и кинетической стабильностью в растворе. В зависимости от условий прохождения темновой реакции они могут привести как к получению олефинов, так и к дикарбонильным комплексам с различными лигандами у атома Mn. Однако, в закрытой системе без удаления СО-лиганда из сферы реакции реализуются обратимые фотохромные системы. Так при УФ-облучении бледно-желтых растворов исходных соединениях происходит резкое изменение окраски. В ходе темновой реакции окраска возвращается к исходной. Многие из этих фотохромных систем выдерживают несколько циклов цветовых переходов без изменения спектральных параметров.

Литература

1. To T. T., Duke III C. B., Junker C. S. et. al. – *Organomet.*, 2008, V. 27, № 2, pp. 289-296.
2. Telegina L.N., Ezemitskaya M.G., Godovikov Iv.A. et. al. – *Eur.J.Inorg.Chem.*, 2009, №24, pp. 3636-3643.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН П-18 и ОХ-1.

# СПЕКТРОХЕМОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С 4-(2-ПИРИДИЛАЗО)-РЕЗОРЦИНОМ

Колесникова С.С., Филатова О.И.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
410026 Саратов, ул. Астраханская, 83  
E-mail:KolesnikovaSS@yandex.ru

Анализ цветных металлов – трудоемкий процесс. Используемые для этой цели методики содержат стадию разделения, которая приводит к потерям определяемого компонента, увеличивает продолжительность анализа и его стоимость. Поэтому необходимо использовать методы позволяющие определять металлы в одной пробе без их предварительного химического разделения.

Подобная возможность была найдена в применении к анализу цветных металлов спектрофотометрического метода совместно с методом независимых компонент, реализованным в виде различных алгоритмов, что и явилось целью данной работы [1].

В качестве реагента был выбран 4-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР), который образует комплексы стехиометрии 1:2 (реже 1:1), характеризующиеся большими молярными коэффициентами поглощения, с большинством металлов [2].

Для разделения полученных спектров смесей применялись современные хемометрические алгоритмы: MILCA [3], SIMPLISMA [4], RADICAL [5] и JADE [6].

Среди преимуществ использованных нами методов: возможность определения металлов без их предварительно разделения, широкая область применения, экспрессность, точность и надежность.

Согласно проведенному исследованию оптимальным значением pH раствора является 6,2, так как при данном значении pH преобладает одна форма ПАР и есть возможность одновременно фиксировать все комплексы выбранных металлов с реагентом.

В ходе данной работы была проведена декомпозиция спектров двух- и трехкомпонентных модельных и искусственных смесей комплексов ПАР с металлами (Fe(III), Co(II), Cu(II), Zn(II)).

Во всех случаях методы MILCA и SIMPLISMA давали более надежные результаты качественного и количественного анализа.

Коэффициент корреляции составил не менее 0.9, т.е. комплексы были идентифицированы с 99% вероятностью. Оценка результатов количественного анализа проводилась по индексу  $A_{\text{mag}}$ , который для этих методов не превышал 0.14, что свидетельствует об успешности декомпозиции. Для алгоритмов RADICAL и JADE эти показатели были несколько хуже и составили 0.85 и 0.2 в среднем соответственно. Поэтому далее для декомпозиции использовали алгоритм MILCA.

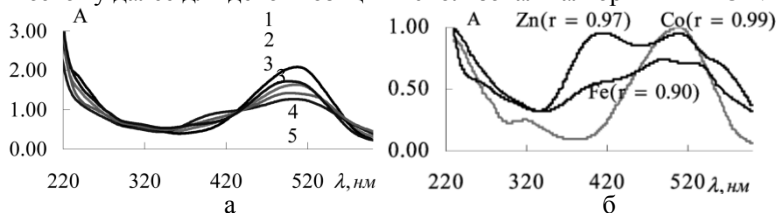


Рис.1. Спектры трехкомпонентной системы комплексов Fe, Co и Zn с ПАП(а):  
 1 -  $C(\text{Fe}) = 0.8 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ,  $C(\text{Co}) = 4.1 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ,  $C(\text{Zn}) = 1.6 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ;  
 2 -  $C(\text{Fe}) = 2.9 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ,  $C(\text{Co}) = 1.9 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ,  $C(\text{Zn}) = 0.9 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ;  
 3 -  $C(\text{Fe}) = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ,  $C(\text{Co}) = 2.1 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ,  $C(\text{Zn}) = 3.2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ;  
 4 -  $C(\text{Fe}) = 2.0 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ,  $C(\text{Co}) = 0.7 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ,  $C(\text{Zn}) = 3.4 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ;  
 5 -  $C(\text{Fe}) = 3.1 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ,  $C(\text{Co}) = 0.6 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ,  $C(\text{Zn}) = 1.9 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ;  
 б – выделенные спектры комплексов.

Таблица 1. Количественный анализ системы комплексов Fe, Co и Zn с ПАП методом MILCA ( $n=3$ ,  $p=0.95$ )

Соотношение Fe:Co:Zn		Концентрации, $\cdot 10^5$ моль/л		
		Fe	Co	Zn
1) Смесь 1:5:2	Введено	0.8	4.1	1.6
	Найдено	$0.1 \pm 0.2$	$4.0 \pm 0.1$	$1.7 \pm 0.1$
2) Смесь 3:2:1	Введено	2.9	1.9	0.9
	Найдено	$1.5 \pm 0.5$	$1.9 \pm 0.1$	$0.8 \pm 0.1$
3) Смесь 1:2:3	Введено	1.1	2.1	3.2
	Найдено	$1.5 \pm 0.2$	$1.7 \pm 0.2$	$3.8 \pm 0.3$
4) Смесь 5:1:3	Введено	2.0	0.7	3.4
	Найдено	$1.5 \pm 0.2$	$0.7 \pm 0.1$	$3.8 \pm 0.2$
5) Смесь 3:1:5	Введено	3.1	0.6	1.9
	Найдено	$2.8 \pm 0.2$	$0.5 \pm 0.1$	$1.9 \pm 0.1$

Одной из рассмотренных нами искусственных систем, в которых пробоподготовка проводилась аналогично пробоподготовке реальных объектов, стала трехкомпонентная система Fe, Co, Zn. Анализировались спектры 5 смесей с различным содержанием вышеперечисленных ионов металлов. В результате декомпозиции были выделены следующие спектры индивидуальных компонентов (рис.1). Результаты количественного анализа ( $A_{\text{mag}}=0.1$ ) представлены в таблице 1.

Результаты исследования позволяют заключить, что спектрофотометрический метод в сочетании с алгоритмами декомпозиции может быть использован для анализа объектов, содержащих одновременно несколько цветных металлов без их предварительного разделения с достаточной точностью.

#### Литература.

1. Spectral mixture decomposition by Least Dependent Component analysis / Astakhov S.A., Stögbauer H., Kraskov A., Grassberger P. // <http://arxiv.org/abs/physics/0412029>.
2. Иванов В. М. Применение гетероциклических азосоединений в аналитической химии// Журн. Аналит. Хим. 1976. №5. С.993-1017.
3. <http://www.klab.caltech.edu/~kraskov/MILCA/>
4. [http://read.pudn.com/downloads6/sourcecode/math/22123/image\\_mva\\_0/simplisma.m\\_\\_.htm](http://read.pudn.com/downloads6/sourcecode/math/22123/image_mva_0/simplisma.m__.htm)
5. <http://www.cs.umass.edu/~elm/ICA/>
6. <http://perso.telecom-paristech.fr/~cardoso/guidesepsou.html>

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРА ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ**

**Короткова А. К., Хлюстова А. В.**

Ивановский государственный химико-технологический университет,  
153000, Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7  
Институт химии растворов РАН  
153045, Иваново, ул. Академическая, 1  
E-mail: kav@isc-ras.ru

Зажигание электрического разряда над поверхностью или внутри объема электролита приводит к возникновению динамической границы раздела фаз плазма-раствор. Процессы, протекающие на этой границе, оказывают большое влияние на физические и химические процессы, происходящие как в самом растворе, так и в газовой фазе над его поверхностью – зона плазмы.

Данная работа представляет результаты комплексного исследования физико-химических свойств раствора хлорида кальция под действием тлеющего разряда атмосферного давления. В качестве электролитного катода использовался раствор  $\text{CaCl}_2$  в диапазоне концентраций 0.1 – 0.5 моль/л. Ток разряда варьировался от 5 до 70 мА, рабочее напряжение составляло 1.3 кВ, межэлектродное расстояние составляло 4-5 мм. В качестве задачи исследований мы ставили перед собой получение данных по скорости неравновесного массопереноса (гравиметрический метод), по неравновесному переносу катионов и анионов, изменение вязкости, электропроводности, кислотности раствора и спектрально-эмиссионным характеристикам тлеющего разряда.

Экспериментальные результаты показали, что появление излучения атома металла имеет пороговый характер и далее растет с увеличением тока разряда. Пороговый характер проявляется в том, что при малых токах разряда (5-10 мА) излучение атома металла не регистрируется спектральным прибором и разряд имеет сине-фиолетовую окраску (излучение гидроксил-радикалов), при увеличении тока на 1 мА (в некоторых случаях на 2-5 мА) резко, скачком, появляется излучение атома металла и разряд становится окрашенным в цвет спектральной линии кальция (кирпично-красный цвет  $\lambda=657.4$  нм). Это хорошо согласуется со многими литературными данными по эмиссионным спектрам тлеющего разряда с жидким электролитным катодом. Данные массопереноса показали, что скорость неравновесного испарения растет

с увеличением тока разряда. Казалось бы, что полученные результаты не противоречат тому, что рост тока разряда приводит к увеличению вклада Джоулева нагрева в системе, однако, учет вклада естественного испарения показал, что рост скорости нельзя отнести только к повышению температуры раствора в процессе горения разряда. зависимость скорости неравновесного испарения имеет три участка: первый участок малых токов (5-15 мА) характеризуется линейным ростом скорости, для среднего участка (20-45 мА) отмечается постоянство значений скорости массопереноса с небольшими флуктуациями от среднего значения и на третьем участке ( $> 50$  мА) скорость неравновесного испарения увеличивается по экспоненте. Сопоставление этих данных с данными по интенсивности излучения позволило провести между ними корреляцию.

Экспериментальные данные изменения электропроводности и кислотности раствора  $\text{CaCl}_2$  показали, что действие разряда приводит к увеличению экспериментальной проводимости раствора. В то же время ход расчетной кривой электропроводности (по изменению кислотности раствора) имеет противоположную направленность. Эксперименты, проведенные в атмосфере аргона, показали те же результаты – противоположный ход кривых расчетной и экспериментальной электропроводностей. Следовательно, действие тлеющего разряда приводит к изменению структурных характеристик раствора (например, перестройки сетки водородных связей, изменение подвижности ионов).

Результаты измерения вязкости раствора (его времени истечения в капиллярном вискозиметре) показали, что при определенных условиях действие тлеющего разряда приводит к увеличению вязкости раствора, значение которой со временем релаксирует к какой-то предельной величине.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что действие тлеющего разряда на водный раствор хлорида кальция при определенных условиях эксперимента (время воздействия, концентрация) приводит к необратимым изменениям физико-химических характеристик раствора. С ростом тока разряда меняется механизм неравновесного переноса от молекулярного (область малых токов) до кластерного (большие токи). Это позволяет утверждать, что электрический разряд приводит к структурным изменениям раствора в процессе воздействия на водные среды.



## ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ МОНОИЗОТОПНЫХ СИЛАНОВ $^{29}\text{SiH}_4$ И $^{30}\text{SiH}_4$

Лашков А.Ю., Трошин О.Ю.

Учреждение Российской академии наук Институт химии высокочистых веществ РАН. 603950, Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, д. 49.  
E-mail: lashkov@ihps.nnov.ru

Для изучения свойств  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  как химических индивидов и их применений необходимы образцы высокой химической чистоты и с высоким содержанием основного изотопа. Наилучшие возможности для этого имеет гидридный метод, показавший высокую эффективность при получении высокочистого моноизотопного  $^{28}\text{Si}$  через  $^{28}\text{SiH}_4$  [1]. Отличия в получении  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  по сравнению с  $^{28}\text{SiH}_4$  обусловлены более низким содержанием  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  в природном кремнии 4,67 и 3,10 ат. % соответственно. По этой причине получение их в высокообогащенном состоянии разделением в газовых центрифугах более трудоемкий процесс. Целью данной работы было получение высокочистых силанов  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  с содержанием основного изотопа не ниже 99,9 ат. % и низким содержанием примесных соединений других элементов. Используемые процессы синтеза и глубокой очистки должны обеспечивать высокий выход гидрида и отсутствие изотопного разбавления.

Синтез  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  проводили по реакции

$$\text{SiF}_4 + 2\text{CaH}_2 = \text{SiH}_4 + 2\text{CaF}_2 \quad (1)$$

по методике, описанной в [2]. Для получения силанов использовали  $^{29}\text{SiF}_4$  и  $^{30}\text{SiF}_4$  производства ОАО «ПО «Электрохимический завод» г. Зеленогорск. Исходные фториды были проанализированы методами лазерной масс-спектрометрии на изотопный состав (таблица 1). Как видно из таблицы 1, образцы имели рекордно высокое содержание основного изотопа > 99,9 ат. %. Реактор для синтеза силанов по реакции (1) заполняли мелкодисперсным гидридом кальция, полученным по методике, описанной в [3], продували высокочистым водородом при температуре 180–200°C в течение нескольких часов для «отмывки» гидрида кальция от примеси углерода. Выход целевого продукта -  $^{29}\text{SiH}_4$  по тетрафториду кремния на стадии синтеза составил 96%,  $^{30}\text{SiH}_4$  – 93%. Силаны были проанализированы методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии (таблица 2). Содержание этилена – наиболее трудноудаляемой примеси в полученных силанах – находится на достаточно низком уровне  $\sim 10^{-4}$  % мол. Следует также отметить достаточно низкое содержание в  $^{30}\text{SiH}_4$  примеси дисилоксана  $\sim 10^{-3}$  % мол. Был проведён изотопный анализ полученных силанов методом лазерной масс-спектрометрии (таблица 1).

Глубокою очистку силанов  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  проводили методом низкотемпературной ректификации.

Суммарный выход  $^{29}\text{SiH}_4$ -ректификата составил 88 %,  $^{30}\text{SiH}_4$  – 91 %.

Результаты проведенной очистки моноизотопных силанов  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$ , по данным газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, представлены в таблице 2. Получены высокочистые силаны с содержанием углеводородов  $\text{C}_1\text{-C}_8 < 5 \times 10^{-6}$  алкилсиланов на уровне  $10^{-6}$ , дисилоксана -  $10^{-5}$  и высших силанов -  $10^{-3}$  мол. %.

Таблица 1. Содержание (ат. %) изотопов кремния в соединениях кремния

Соединение	$^{28}\text{Si}$	$^{29}\text{Si}$	$^{30}\text{Si}$
$^{29}\text{SiF}_4$	$0,018 \pm 0,006$	$99,933 \pm 0,030$	$0,049 \pm 0,043$
$^{29}\text{SiH}_4$	$0,041 \pm 0,010$	$99,909 \pm 0,019$	$0,050 \pm 0,015$
$^{30}\text{SiF}_4$	$0,039 \pm 0,015$	$0,019 \pm 0,007$	$99,942 \pm 0,020$
$^{30}\text{SiH}_4$	$0,014 \pm 0,005$	$0,042 \pm 0,007$	$99,944 \pm 0,010$

Таблица 2. Содержание (мол. %) примесей в силанах

Примесь	Силан после синтеза		Силан после очистки	
	$^{29}\text{SiH}_4$	$^{30}\text{SiH}_4$	$^{29}\text{SiH}_4$	$^{30}\text{SiH}_4$
$\text{CH}_4$	$(3,4 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$(3,0 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$< 1 \times 10^{-6}$	$< 1 \times 10^{-6}$
$\text{C}_2\text{H}_6$	$(8,1 \pm 0,8) \times 10^{-5}$	$(8,8 \pm 0,9) \times 10^{-5}$	$< 2 \times 10^{-6}$	$< 2 \times 10^{-6}$
$\text{C}_2\text{H}_4$	$(2,6 \pm 0,3) \times 10^{-4}$	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-6}$	$< 1 \times 10^{-6}$
$\text{C}_3\text{H}_8$	$(3,5 \pm 0,4) \times 10^{-5}$	$(3,1 \pm 0,3) \times 10^{-5}$	$< 6 \times 10^{-7}$	$< 6 \times 10^{-7}$
$\text{C}_3\text{H}_6$	$(1,5 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$(2,8 \pm 0,3) \times 10^{-5}$	$< 7 \times 10^{-7}$	$< 7 \times 10^{-7}$
изо- $\text{C}_4\text{H}_{10}$	$(3,3 \pm 0,3) \times 10^{-5}$	$(2,0 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	$< 8 \times 10^{-7}$	$< 8 \times 10^{-7}$
н- $\text{C}_4\text{H}_{10}$	$(4,4 \pm 0,4) \times 10^{-5}$	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	$< 9 \times 10^{-7}$	$< 9 \times 10^{-7}$
н- $\text{C}_5\text{H}_{12}$	–	–	$< 5 \times 10^{-6}$	$< 5 \times 10^{-6}$
$\text{C}_6\text{H}_6$	$(7,1 \pm 0,8) \times 10^{-6}$	$(1,9 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	$(8 \pm 3) \times 10^{-8}$	$< 5 \times 10^{-8}$
н- $\text{C}_6\text{H}_{14}$	$(1,7 \pm 0,4) \times 10^{-5}$	$(8 \pm 2) \times 10^{-6}$	$< 7 \times 10^{-7}$	$(1,0 \pm 0,3) \times 10^{-6}$
н- $\text{C}_7\text{H}_{16}$	$(1,6 \pm 0,4) \times 10^{-5}$	$(4 \pm 1) \times 10^{-6}$	$< 9 \times 10^{-7}$	$< 9 \times 10^{-7}$
н- $\text{C}_8\text{H}_{18}$	$(7 \pm 2) \times 10^{-5}$	$(2,3 \pm 0,5) \times 10^{-4}$	$< 7 \times 10^{-7}$	$< 7 \times 10^{-7}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$(8 \pm 2) \times 10^{-6}$	$(4,8 \pm 0,5) \times 10^{-5}$	$< 4 \times 10^{-8}$	$< 4 \times 10^{-8}$
$\text{Si}_2\text{H}_6$	$(4,5 \pm 0,5) \times 10^{-1}$	$(1,7 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(2,7 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	$(4,0 \pm 0,4) \times 10^{-2}$
$\text{Si}_3\text{H}_8$	$(3,2 \pm 0,8) \times 10^{-2}$	$(4,3 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	$(1,1 \pm 0,3) \times 10^{-4}$	$(9 \pm 3) \times 10^{-4}$
изо- $\text{Si}_4\text{H}_{10}$	$(1,2 \pm 0,4) \times 10^{-4}$	–	$(3 \pm 1) \times 10^{-6}$	$(2,2 \pm 0,8) \times 10^{-5}$
н- $\text{Si}_4\text{H}_{10}$	$(1,1 \pm 0,4) \times 10^{-4}$	–	$(1,0 \pm 0,3) \times 10^{-6}$	$(9 \pm 4) \times 10^{-6}$
$\text{CH}_3\text{SiH}_3$	–	$(7,6 \pm 0,8) \times 10^{-3}$	$< 9 \times 10^{-7}$	$< 9 \times 10^{-7}$
$(\text{SiH}_3)_2\text{CH}_2$	$(3 \pm 1) \times 10^{-3}$	$(3,8 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	$< 3 \times 10^{-7}$	$< 3 \times 10^{-7}$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$	$(5 \pm 1) \times 10^{-5}$	$(4,0 \pm 0,8) \times 10^{-5}$	$< 6 \times 10^{-7}$	$< 6 \times 10^{-7}$
$(\text{SiH}_3)_3\text{O}$	$(1,3 \pm 0,4) \times 10^{-1}$	$(9,7 \pm 1,0) \times 10^{-4}$	$(7 \pm 2) \times 10^{-5}$	$(2,0 \pm 0,7) \times 10^{-5}$

#### Литература

1. Девятых Г.Г., Буланов А.Д., Гусев А.В. и др. // ДАН. 2008. Т. 421. № 1. С.61-64.
2. Буланов А.Д., Михеев В.С., Трошин О.Ю. и др. // ЖНХ. 2008. Т. 53. № 1. С.11–15.
3. Буланов А.Д., Трошин О.Ю., Балабанов В.В. // ЖПХ. 2004. Т. 77. Вып. 6. С.887-889.

# СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАРЕНОВ

Маркин А.В., Русанова Т.Ю., Штыков С.Н.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
410012, Саратов, Астраханская 83  
E-mail: av\_markin@mail.ru

Каликс[*n*]резорцинарены (КРА) – представители молекул-рецепторов, характеризующиеся наличием полости определенного размера и широко используемые при создании чувствительных сенсорных покрытий пьезоэлектрических, потенциометрических и других типов датчиков [1]. Целью данной работы явилось получение пленок Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) на основе некоторых представителей КРА, изучение их сорбционных свойств по отношению к легколетучим органическим соединениям и интерпретация полученных результатов с помощью изучения структуры данных соединений методами молекулярной механики.

Изучение структуры КРА проводили с использованием программы Ghemical 2.10. На основе полученных структур (рис. 1) рассчитывали высоту молекулы ( $h_{\text{теор}}$ ), площадь сечения ( $S_{\text{теор}}$ ), радиусы описанной окружности для верхнего и нижнего обода ( $r$ ). Полученные результаты представлены в табл. 1.

Экспериментально исследовали ленгмюровские монослои КРА, сформированные на поверхности водной субфазы. Из изотерм сжатия определяли предельные площади, приходящиеся на одну молекулу в монослое ( $S_{\text{эксп}}$ , табл. 1). Сформированные монослои веществ при постоянном поверхностном давлении переносили на твердые подложки – кремниевые пластины и пьезокварцевые резонаторы. Толщину полученных пленок Ленгмюра-Блоджетт определяли методом эллипсометрии. Толщину одного монослоя

КРА ( $h_{\text{эксп}}$ ) рассчитывали как отношение толщины пленки к количеству перенесенных монослоев (табл.1).

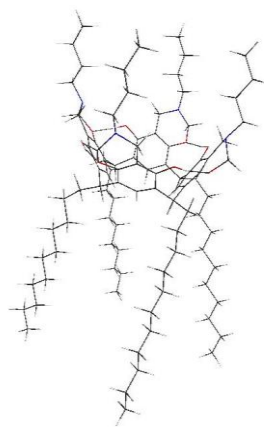
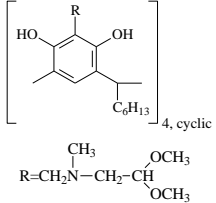
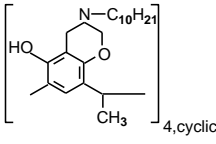
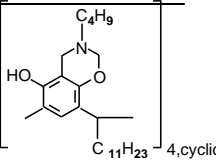


Рис. 1. Объемная модель КРА-3

Таблица 1. Параметры исследуемых каликс[4]резорциаренов

КРА	Формула	$r_{\text{верх}} / r_{\text{нижн, НМ}}$	$h_{\text{теор}} / h_{\text{эксп, НМ}}$	$S_{\text{теор, НМ}}^2 / S_{\text{эксп, НМ}}^2$
Аминометилованный ацетальный каликс[4]резорциарен КРА-1		0.9 / 0.5	–	2.6 / 3.1
Иминные каликс[4]резорциарены: КРА-2		0.68 / 0.36	1.9 / 0.98	1.4 / 1.6
КРА-3		0.75 / 0.55	2.1 / 1.39	1.8 / 1.8

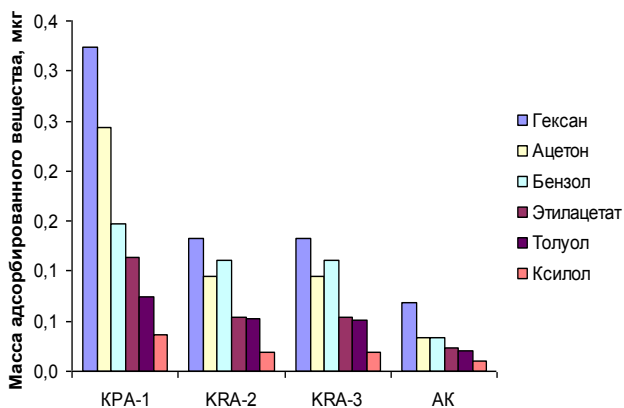


Рис. 2. Масса сорбированных веществ пленками ЛБ на основе КРА и арахиновой кислоты (АК)

Как видно из данных, представленных в табл. 1, значения величин  $h_{\text{теор}}$  и  $h_{\text{эксп}}$ , сильно различаются, что свидетельствует о взаимном проникновении молекул КРА в соседние монослои в пленке ЛБ. Различие в значениях площадей не столь значимо и можно объяснить неплотной упаковкой молекул в монослое. Радиусы описанных окружностей относятся к нанопористому интервалу величин (0,5-1,5 нм<sup>2</sup>), т.е. каждую отдельную молекулу КРА можно представить как нанопору. Т.о. сформированный на поверхности воды и упорядоченный монослой КРА, перенесенный на пьезокварцевый датчик, может служить молекулярным ситом, через которое способны проходить молекулы только определенного размера и полярности.

Методом пьезокварцевого микровзвешивания изучены сорбционные свойства покрытий на основе исследуемых КРА (рис. 2). В качестве сорбатов использовали: ацетон, гексан, этилацетат, бензол, толуол, оксилон. Для сравнения на рисунке также приведены массы веществ, сорбируемых пленкой ЛБ на основе арахидиновой кислоты (АК). К основным сорбционным центрам КРА относятся «чаша» каликс[п]арена и привитые углеводородные радикалы. Для чаши характерны в основном диполь-дипольные, ион-дипольные и поляризационные взаимодействия. Углеводородные радикалы обеспечивают существенный вклад в сорбцию дисперсионных и гидрофобных взаимодействий. Сорбционная емкость исследуемых покрытий уменьшается в следующем ряду: КРА-1 > КРА-2  $\approx$  КРА-3 > АК. Высокая плотность упаковки молекул АК не позволяет сорбатам диффундировать внутрь покрытия, что позволяет предположить реализацию в основном процесса адсорбции. В случае КРА, углеводородная часть молекул "разупорядочена" чашей, что способствует диффузии молекул сорбатов вглубь покрытия. Самые высокие значения сорбции для КРА-1, по-видимому, объясняются небольшой длиной привитых групп (которые практически не "экранируют" чашу КРА), их разветвленностью и наличием полярных фрагментов -N= и C-O-C, увеличивающих вклад диполь-дипольных взаимодействий. Также из рис. 2 видно, что с увеличением размеров молекул сорбатов наблюдается уменьшение массы сорбируемого вещества.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований проект №08-03-00725.

#### Литература:

1. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы / Ж.-М. Ленг; пер. с англ. – Новосибирск: Наука. Сиб. Предприятие РАН, 1998. – 334 с.

## СПЕКТРО-ХЕМОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Е.М. Рубцова, Ю.Б. Монахова, Т.М. Варламова, С.П. Муштакова

Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского  
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83  
E-mail: Rubtsovaem@mail.ru

Ассоциация компонентов в водно-спиртовых растворах является предметом дискуссий в научной литературе уже более 50 лет. Однако результаты, получаемые разными методами, часто оказываются противоречивыми, так как большинство методов направлено на получение косвенной информации о существующих в системе соединениях.

Мощным инструментальным методом исследования структуры растворителей служит спектроскопия, однако, главным затруднением при этом является интерпретация спектров сложных систем. Выходом из сложившейся ситуации могут стать современные хемометрические подходы (например, метод независимых компонент) и квантово-химические расчеты.

Общая идея методов декомпозиции применительно к спектрам водно-спиртовых растворов заключается в том, что число компонентов (ассоциатов), дающих вклад в общее поглощение системы, может быть определено с использованием гипотезы независимости компонент [1]. Регистрируемые спектры для каждой серии растворов представляют собой матрицу  $\mathbf{X}$  размером  $m \times n$ , где  $m$  – число спектров для данной системы, а  $n$  – число отсчетов по длинам волн. Матрица  $\mathbf{X}$  раскладывается на матрицу концентраций  $\mathbf{C}$  размером  $m \times A$  и матрицу спектров независимых компонент  $\mathbf{S}$  размером  $A \times n$  (где  $A$  – число индивидуальных компонентов в смеси, то есть химический ранг матрицы  $\mathbf{X}$ ). Сказанное выше может быть записано в матричном виде следующим образом:  $\mathbf{X} = \mathbf{CS} + \mathbf{E}$  (где  $\mathbf{E}$  – матрица шума) [1]. В работе использованы метод независимых компонент (алгоритм MILCA) [1-2] и традиционный метод декомпозиции спектральных сигналов смесей MCR-ALS [3].

Нами исследована ассоциация в растворах одноатомных спиртов (метилловый, этиловый, пропиловый, изопропиловый и третичный бутиловый), а также в их смесях. Найдены количество, состав образующихся ассоциатов, рассчитаны константы устойчивости.

Установлено, что в системах спирт-тетрахлорид углерода спиртовые ассоциаты имеют циклическую (в случае метилового и этилового спиртов) или линейную (для других спиртов) структуру, состоящую из 4 молекул, соединенных водородной связью. Длина водородной связи в спиртовых ассоциатах составляет 1.90-1.93 Å, а ее порядок – 0.06-0.08, что указывает на образование достаточно прочной связи.

Результаты декомпозиции спектров поглощения бинарных растворителей свидетельствует о том, что в системах вода-одноатомные спирты существует 3-4 независимых компонентов, два из которых отвечают тетраэдрической структуре воды и ассоциированным спиртам; остальные соединения, по-видимому, могут быть идентифицированы как водно-спиртовые ассоциаты состава 1:3 и 1:1.

С целью описания структуры и энергетических характеристик выделенных ассоциатов, проведена серия квантово-химических расчетов (полуэмпирические, *ab initio*, DFT методы).

Комплексообразование в системах вода-спирт не сопровождается значительным изменением геометрического и электронного строения молекул алифатических спиртов, однако, характеризуется значительным выигрышем в энергии. Определена также пространственная структура ассоциатов.

Проведенное исследование позволило объяснить ряд полученных ранее экспериментальных данных, а именно, изменение хроматографического удерживания некоторых веществ и растворимости иода при различном составе водно-спиртовых смесей. Результаты исследования могут быть использованы для оптимизации экстракционных и хроматографических процессов.

#### Литература

1. *Kraskov A., Stögbauer H., Grassberger P.* // Phys. Rev. E. 2004. V. 69. P. 066138.
2. *Монахова Ю.Б., Астахов С.А., Муштакова С.П.* // Журн. аналит. химии. 2009. Т.64. №5. С.495.
3. *Jaumot J, Gargallo R, de Juan A, Tauler R* // Chemometr. Intell. Lab. Syst. 2005 V. 76. P. 101.

## НЕРАВНОВЕСНЫЙ ПЕРЕНОС РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА В СИСТЕМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА С ЭЛЕКТРОЛИТНЫМ КАТОДОМ

Сироткин Н.А.\*, Хлюстова А.В.

\* Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет  
153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 4  
Институт Химии Растворов РАН  
53034, г.Иваново, ул.Академическая, 1  
E-mail: dyadyakolya88@mail.ru

Зажигание газового разряда над поверхностью электролитного катода приводит к появлению динамической границы раздела фаз плазма-раствор. Поверхность электролитного катода бомбардируется энергичными положительными ионами, которые, в свою очередь, вызывают процессы переноса нейтральных и заряженных частиц. Одним из таких процессов переноса является эмиссия электронов, необходимая для стационарного горения разряда. Другой процесс, это перенос заряженных и нейтральных частиц – компонентов электролитного катода. Этот процесс, аналогичный катодному распылению в системе классического тлеющего разряда, называют неравновесным испарением компонентов раствора. Процессы переноса играют важную роль в физике тлеющего разряда с электролитным катодом. Неравновесное испарение влияет на состав плазмы и её физические свойства, включая излучение разряда, а также, оказывает заметное влияние на химические процессы, происходящие в растворе электролита. Целью работы являлось изучение процессов неравновесного переноса нелетучих компонентов раствора (катиона и аниона растворенной неорганической соли) под действием тлеющего разряда атмосферного давления с электролитным катодом. В качестве последнего использовались растворы  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$  с концентрациями в диапазоне 0,1-0,5 моль/л. Ток разряда составлял 15-70 мА. Межэлектродное расстояние было постоянным и составляло 0,8 мм. Исследовался конденсат, который образовывался в ходе горения разряда.

Анализ на катионы и анионы проводился весовым методом с использованием 4% раствора  $Na_2C_2O_4$  (реакция на  $Ca^{2+}$ ), 0,5 М  $H_2SO_4$  (реакция на  $Ba^{2+}$ ) и 10% раствор  $AgNO_3$  (реакция на  $Cl^-$ ). Для осаждения



ионов  $Mg^{2+}$  использовали 10% раствор  $(NH_4)_2HPO_4$  в присутствии аммиака.

Эксперименты по неравновесному переносу катионов и анионов показали следующее (Таблица 1):

I, mA	C(Mg), mol/l	C(Cl), mol/l	n(Mg): n(Cl)	C(Ca), mol/l	C(Cl), mol/l	n(Ca): n(Cl)	C(Ba), mol/l	C(Cl), mol/l	n(Ba): n(Cl)
15	следы	0,0279	---	---	0,0630	---	---	0,1561	---
20	0,0334	0,0943	2,82	---	0,1970	---	---	0,1732	---
25	0,0824	0,1848	2,24	следы	0,0620	---	---	0,1201	---
30	0,0435	0,2141	4,92	0,0020	0,0385	19,74	следы	0,0272	---
35	0,0181	0,1768	9,77	0,0143	0,2710	18,95	0,0090	0,0284	3,16
40	0,0044	0,0298	6,77	0,0430	0,1810	4,21	0,1345	0,1505	1,12
45	0,0098	0,0814	8,31	0,0149	0,0689	4,62	0,1659	0,0754	0,45
50	0,0135	0,0927	6,87	0,0331	0,0912	2,76	0,0201	0,0851	4,23
70	0,0361	0,0647	1,79	0,0476	0,0718	1,51	0,0414	0,0882	2,13

Таблица 1. Концентрация ионов в конденсате и соотношения между ионами

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

1) Перенос нелетучих компонентов раствора (растворенной соли) происходит с нарушением стехиометрии. Причем изменение стехиометрии происходит как в сторону преобладания хлорид-анионов, так и с преобладанием катионов от исходного значения 1:2.

2) Обнаружены пороговые токи появления катионов растворенной соли в конденсате: для  $Mg^{2+}$  пороговый ток составил 15мА, для  $Ca^{2+}$  - 20мА и для  $Ba^{2+}$  - 30мА. Тем самым наблюдается четкая зависимость между пороговым током появления и массой катиона.

## КОМПЛЕКСЫ МАРГАНЦА(II) С САЛИЦИЛИМИДАМИ

Тёщина А. В.<sup>1</sup>, Уфлянд И. Е.<sup>2</sup>, Рябухин Ю. И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГОУ ВПО "Астраханский государственный технический университет", 414025, г. Астрахань, ул. Татищева, 16  
E-mail: general\_chemistry@astu.org

<sup>2</sup>Педагогический институт Южного федерального университета  
344082, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 33

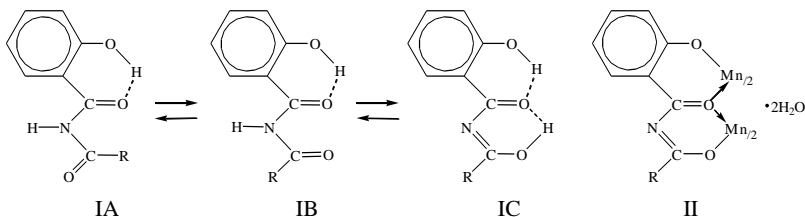
Ранее [1-2] нами сообщалось о разработанных препаративных способах получения салицилимидов I, изучении некоторых их физико-химических свойств, электронной и пространственной структуры [3-4], а также реакционной способности. В настоящей работе сообщается о синтезе и исследовании комплексов марганца(II) с салицилимидами, которые существуют в кристаллическом состоянии в *s-cis-trans*-форме IA [3-4].

Салицилимиды I получены по ранее описанным методикам [1-2], и на их основе, аналогично методу [5], взаимодействием с ацетатом марганца в CH<sub>3</sub>OH и ДМФА получены комплексы марганца.

Состав комплексов подтверждён данными элементного (C, H, N) анализа; содержание марганца определено на основании атомных спектров поглощения (прибор Сатурн).

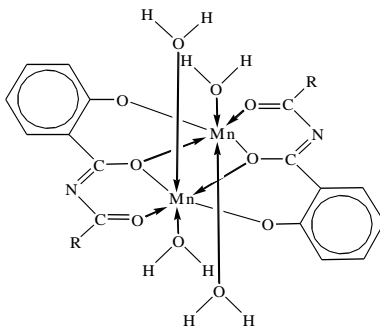
Магнитные восприимчивости кристаллических образцов комплексов измерены в интервале температур 80-300 К по методу Фарадея с применением Hg[Co(NCS)<sub>4</sub>] в качестве стандарта, с учётом диамагнетизма [6] и использованием констант Паскаля.

Согласно данным элементного анализа комплексы имеют биядерное строение состава MnL · 2H<sub>2</sub>O (где H<sub>2</sub>L – салицилимид I).



Отсутствие в ИК-спектрах комплексов полос поглощения при 3300-3000 см<sup>-1</sup>, а также низкочастотное смещение на 20-60 см<sup>-1</sup> полос поглощения  $\nu_s$  и  $\nu_{as}$  оксогрупп имидного фрагмента из области 1730-1660 см<sup>-1</sup>, указывает на их хелатное строение II. Наличие в спектрах

широкого поглощения при  $3400\text{--}3300\text{ см}^{-1}$  подтверждает присутствие в составе комплексов молекул воды, в которых за счёт координации с атомами марганца усилено колебание связей О–Н. На наличие четырёх молекул воды в составе комплексов указывает термогравиметрический дифференциальный анализ, что, наряду с положением полос поглощения  $d \rightarrow d^*$ -переходов в электронных спектрах их растворов в ДМФА ( $c = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л), полученных на спектрофотометре Spesord 61 NIR (около ИК предела), позволяет предположить для биядерных комплексов структуру III с октаэдрическим строением каждого металл-хелатного узла.



### III

Величины магнитных моментов кристаллических образцов комплексов III симбатно понижаются на 0,2–0,65 М.Б. с понижением температуры, что указывает на наличие обменного взаимодействия антиферромагнитного типа между атомами марганца, находящимися в салициловом и имидном фрагментах.

#### Литература

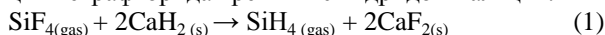
1. Дорофеев Г.Н., Рябухин Ю.И., Межеричский В.В. Синтез солей 2-арил-4Н-1,3-бензоксазин-4-ония // Журнал общей химии. – 1975. – Т. 45. – Вып. 8. – С.1860–1862.
2. Методы получения имидов / Уфлянд И.Е., Рябухин Ю.И., Горбунова М.О., Шейнкер В.Н. // Известия Северо-Кавказского научного центра высшей школы. Естественные науки. – 1990. – №1. – С.78–91.
3. Пространственное строение N-ацил(ароил)салициламидов / Уфлянд И.Е., Рябухин Ю.И., Горбунова М.О. и др. // Журнал общей химии. – 1990. – Т. 60. – Вып. 7. – С.1643–1650.
4. Пространственное строение имидов / Уфлянд И.Е., Рябухин Ю.И., Шейнкер В.Н. // Известия Северо-Кавказского научного центра высшей школы. Естественные науки. – 1991. – №2. – С.69–81.
5. Синтез и исследование строения комплексов переходных металлов с N-ацилсалициламидами / Уфлянд И.Е., Рябухин Ю.И., Высоцкий Б.Д. и др. // Координационная химия. – 1982. – Т. 8 – Вып. 7. – С.922–927.
6. Ракитин Ю.В., Калинин В.Т. Современная магнетохимия. – СПб.: Наука, 1994. – 276 с.

## МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ SiH<sub>4</sub> ПО РЕАКЦИИ SiF<sub>4</sub> С CaH<sub>2</sub>

Трошин О.Ю., Лашков А.Ю.

Институт химии высокочистых веществ РАН  
603950, г. Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49  
E-mail: troshin@ihps.nnov.ru

Для получения высокочистого кремния применяется гидридный метод, основными этапами которого являются синтез моносилана SiH<sub>4</sub>, его очистка и термическое разложение [1]. Один из способов получения SiH<sub>4</sub> основан на реакции тетрафторида кремния с гидридом кальция:



Этот способ был успешно применён при получении изотопно-обогащённых силанов [2]. Процесс характеризуется высоким выходом по SiF<sub>4</sub>, однако степень превращения CaH<sub>2</sub> не превышает 14,5 % [3]. Вероятной причиной низкой степени превращения CaH<sub>2</sub> является образование слоя твёрдого продукта реакции (CaF<sub>2</sub>).

Для повышения степени превращения CaH<sub>2</sub> реакцию (1) предложено проводить в статических условиях при повышенном давлении SiF<sub>4</sub> [4] или в солевом расплаве при 400 °С [5]. Недостатками этих методик являются длительность, работа при повышенном давлении или температуре, необходимость регенерации или утилизации твердофазных продуктов реакции. С учётом вышесказанного, повышение эффективности методики синтеза SiH<sub>4</sub> является актуальным.

Одним из способов стимулирования гетерогенных реакций является механическая активация, при которой происходит измельчение веществ и образование межфазной поверхности [6]. В литературе имеются данные о применении механической активации при синтезе летучих гидридов бора, аммиака и моносилана (SiCl<sub>4</sub>+LiH).

Целью данной работы была реализация механически активируемого синтеза SiH<sub>4</sub> по реакции (1) и определение степени превращения CaH<sub>2</sub>.

Активатор синтеза SiH<sub>4</sub> должен быть герметичным, безопасным, простым в устройстве и обслуживании. Этим требованиям отвечает барабанная (трубная) мельница.

Для обеспечения эффективного измельчения CaH<sub>2</sub> проводили теоретическое и опытное определение оптимальных значений параметров работы реактора-измельчителя. Опыты проводили во фланцевом стальном реакторе (Ø=6,6 см, L=70 см). Мелющие тела -

стальные цилиндры (1×1 см). Установлено, что расчётные и опытные данные согласуются между собой; оптимальная частота вращения составляет  $n=125 \text{ мин}^{-1}$ ; коэффициент заполнения реактора  $\phi=40 \%$ , соотношение объёмов мелющих тел и измельчаемого материала 1:1.

Методика механически активируемого синтеза состояла из следующих этапов: загрузка  $\text{CaH}_2$  и мелющих тел в реактор, нагрев реактора ( $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ), подача смеси  $\text{SiF}_4$  и  $\text{H}_2$  во вращающийся реактор. Газообразные продукты реакции вымораживали в конденсаторе, охлаждаемом жидким азотом, и после окончания опыта перегружали в приёмный баллон. Периодически определяли массу израсходованного  $\text{SiF}_4$  и газообразных продуктов. Опыты продолжали до прекращения выделения  $\text{SiH}_4$ , которое определяли методами гравиметрии и газовой хроматографии (ГХ).

Установлено, что после расходования около 30 %  $\text{CaH}_2$  в смеси снижается содержание моносилана и увеличивается содержание  $\text{SiF}_4$ . После расходования около 60 % гидрида кальция образование моносилана практически прекращается. Это может быть обусловлено достижением предела измельчения частиц  $\text{CaH}_2$  и прекращением обновления его поверхности. Методом оптической микроскопии («Zeiss Axioplan 2 imaging») проведена оценка размеров частиц твёрдого реагента после синтеза; установлено, что основная масса частиц или их агломератов имеет размеры порядка  $n \cdot 10^{-6} \text{ м}$ .

Суммарное содержание примесей углеводородов  $\text{C}_1\text{-C}_4$  в моносилане, определённое методом ГХ, не превышает  $3 \cdot 10^{-3} \text{ мол. \%}$ .

### **Выводы**

1. Осуществлён механически активируемый синтез моносилана по реакции  $\text{SiF}_4$  и  $\text{CaH}_2$  в проточном реакторе. Установлено, что степень превращения  $\text{CaH}_2$  достигает 60 %.

2. Степень превращения гидрида кальция при условии практически полной конверсии тетрафторида кремния при механически активируемом синтезе моносилана составляет 30 %.

### **Литература**

1. Девярых Г.Г., Зорин А.Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. М.: Наука, 1974. 207 с.
2. Девярых Г.Г., Дианов Е.М., Буланов А.Д. и др. // ДАН. 2003. Т. 391. № 5. С. 638-639.
3. Буланов А.Д., Михеев В.С., Трошин О.Ю., и др. // ЖНХ. 2008. Т.53. № 1. С.11-15.
4. Пат. № 2226501 Россия, МКИ<sup>7</sup> С 01 В33/04. Способ получения высокочистого изотопно-обогащённого силана.
5. Патент № 2077483 Россия, МКИ<sup>6</sup> С 01 В33/04. Способ получения моносилана.
6. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ И  
КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТАВА 7,7'-БИС  
(1,6-ДИАЗАБИЦИКЛО[4.1.0]ГЕПТАНА) (БДБГ) МЕТОДАМИ  
ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ**

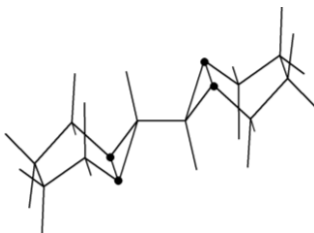
**Калайтан О.А.<sup>1</sup>, Атавин Е.Г.<sup>1</sup>, Кузнецов В.В.<sup>2</sup>, Вилков Л.В.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского  
644077, г. Омск, проспект Мира 55-а

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского  
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47

<sup>3</sup>Московский госуниверситет им. М.В. Ломоносова  
19991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы  
E-mail: Atavin@univer.Omsk.SU

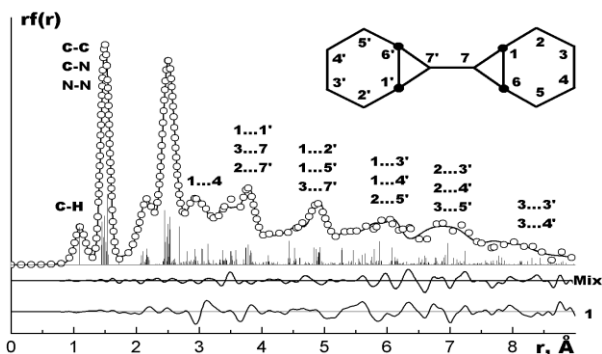
Кривая радиального распределения наиболее устойчивого конформера БДБГ имела заметные рассогласования с экспериментом [1]. Последующие вычисления (B3LYP/6-31G(d)) показали, что состав конформационной смеси БДБГ довольно сложен и при температуре электронографического эксперимента в основном представлен четырьмя конформерами.



	0 22%		0.35 41%
	0.65 C <sub>i</sub> , 21%		0.70 C <sub>2</sub> , 16%

Подчеркнем, что основным компонентом пара БДБГ является конформер, менее симметричный, второй по энергии, но обладающий значительно более высокой энтропией. Учет расчетного состава пара в электронографическом исследовании позволил снизить фактор согласования Rf с 7.4% до 6.2% и качественно улучшить согласование экспериментальной и расчетной кривых радиального распределения.

Структурные параметры БДБГ достаточно характерны для диазиридинов - эндоциклические связи C-N несколько укорочены, а связь N-N значительно превышает аналогичный параметр нециклических аналогов ( $r_g, \text{Å}$ : C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> = 1.544(2), C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> = 1.560(2), C<sub>7</sub>-C<sub>7</sub>' = 1.501(2), C<sub>7</sub>-N<sub>1</sub> = 1.455(2), N<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> = 1.482(2), N-N = 1.508(2)).



Литература

1. Атавин Е. Г. Развитие метода газовой электронографии. Структура и закономерности строения ряда циклических органических соединений: Дисс. д. х. н. М. 2003.

**Секция 2**  
**Органическая химия, биохимия и**  
**биотехнология**



## ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ ФУРОПИРАНОВ НА ОСНОВЕ 3Н-ФУРАН-2-ОНОВ

Аниськова Т.В., Чадина В.В.

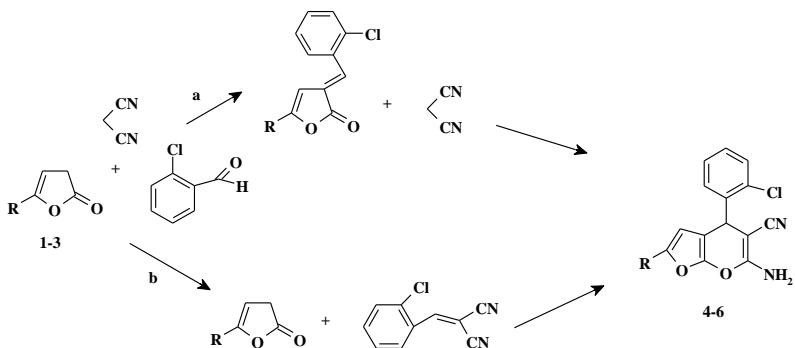
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
410012, г. Саратов, ул. Астраханская 83  
E-mail: [aniskovatv@mail.ru](mailto:aniskovatv@mail.ru)

Особый интерес для современной органической химии представляют многокомпонентные каскадные реакции, как методы синтеза различных, сложнопостроенных полифункциональных карбо- и гетероциклических соединений, потенциально обладающих биологической активностью и являющихся перспективными субстратами тонкого органического синтеза.

5-R-3Н-Фуран-2-оны являются многоцентровыми соединениями, что делает перспективным использование их в различного рода реакциях, в том числе в тандемных реакциях, которые могут служить основой для направленного органического синтеза.

Ранее нами сообщалось о взаимодействии 3-арилметилен-3Н-фуран-2-онов с динитрилом малоновой кислоты, которое приводило к образованию фуропирановых систем /1/. Впервые синтезированные фуропираны являются полифункциональными соединениями, которые обладают высокой химической активностью и разнообразным биологическим действием, что вызывает интерес к поиску эффективных методов синтеза соединений этого ряда. С целью упрощения эксперимента, сокращения количества стадий нами был осуществлен трехкомпонентный синтез. Субстраты, используемые в трехкомпонентной конденсации, содержат несколько реакционных центров, что делает возможным различные комбинации попарных реакций всех компонентов.

В связи с этим нами разработаны методы синтеза фуропирановых систем на основе малонитрила, основанные на использовании в качестве аддентов конденсации Михаэля 5-R-3Н-фуран-2-онов **1-3**.



На начальной стадии может происходить конденсация Кневенагеля ароматического альдегида с динитрилом малоновой кислоты с последующей реакцией фуран-2-она с непредельным нитрилом (путь **a**). Дальнейшая циклизация приводит к 6-амино-4-арил-2R-4H-фууро[2,3-b]пиран-5-карбонитрилам **4-6**.

Возможен и другой путь (путь **b**), по которому первоначально происходит взаимодействие альдегида с фуран-2-оном, с образованием 3-арилметилен-3H-фуран-2-она, дальнейшее присоединение к нему динитрила малоновой кислоты и гетероциклизация, которая приводит к образованию конечных продуктов реакции.

Физико-химические характеристики соединений полученных на основе (арилметилен)фуран-2-онов и с использованием трехкомпонентного синтеза полностью совпадают.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых № МК-635.2009.3 и РФФИ 10-03-00640-а

#### Литература

1. Аниськова Т.В., Егорова А.Ю. Синтез 6-амино-4-арил-2R-4H-фууро[2,3-b]пиран-5-карбонитрилов на основе реакции конденсации 3-арилметилен-3H-фуран-2-онов с малонитрилом // ХГС. 2009. №6. 836-841.

**Co(II)-ПРОМОТИРУЕМОЕ С–С-СОЧЕТАНИЕ  
1,10-ФЕНАНТРОЛИНА. ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНЫЕ  
1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНЫ Co(II)**

**Антонов В.С.<sup>1</sup>, Демидов В.Н.<sup>1</sup>, Веденева Л.Н.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), Санкт-Петербург, Московский пр., 26

<sup>2</sup> Березниковский филиал

Пермского государственного технического университета

E-mail: [vndemidov@mail.ru](mailto:vndemidov@mail.ru)

Методология *металлопрототируемого* прямого *СН–СН*-сочетания координированных 1,10-фенантролинов [1] применена для получения координационных соединений нового структурного типа: *электрон-избыточных* 1,10-фенантроцианинов Co(II):  $(\text{phen})\text{Co}^{2+}(\mu\text{-phenocyanine}^-)\text{Co}^{2+}(\text{phen})(\text{OAc})_3$  и  $[(\text{phen})_2\text{Co}^{2+}(\mu\text{-phenocyanine}^-)\text{Co}^{2+}(\text{phen})_2](\text{OAc})_3$  исходя из комплексов Co(II)  $\text{Co}(\text{phen})_2(\text{OAc})_2$  и  $[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{OAc})_2$ . Новые 1,10-фенантроцианиновые соединения имеют интенсивную *пурпурную* окраску, как в твёрдом состоянии, так и в растворах. В твёрдой фазе для 1,10-фенантроцианинов Zn(II) характерна стеклообразная форма, а растворы этих соединений в органических и смешанных растворителях представляют собой коллоидные системы, рассеивающие лучи красного лазера.

1,10-Фенантроцианины Co(II)  $(\text{phen})\text{Co}^{2+}(\mu\text{-phenocyanine}^-)\text{Co}^{2+}(\text{phen})(\text{OAc})_3$  и  $[(\text{phen})_2\text{Co}^{2+}(\mu\text{-phenocyanine}^-)\text{Co}^{2+}(\text{phen})_2](\text{OAc})_3$  являются биядерными комплексами с хромофорными *электрон-избыточными* 1,10-фенантроцианиновыми лигандами, восстановленными формами би-1,10-фенантролинов – депротонированными валентно-изомерными, таутомерными *дигидро-би-1,10-фенантролинами* (*dihydro-bi-1,10-phen*).

Интенсивная *пурпурная* окраска 1,10-фенантроцианинов Co(II) обусловлена интенсивными полосами в электронных спектрах поглощения в интервале 540–580 нм, связанными с электронными переходами  $\pi(n) \rightarrow \pi^*$ , центрированными на 1,10-фенантроцианиновых лигандах  $\mu\text{-phenocyanine}^-$ ,  $\pi$ -конъюгированная система которых относится к нечётному альтернантному анионному типу.

1,10-Фенантроцианины Zn(II) являются более сложными аналогами малоизвестных безметалльных апохиноцианиновых красителей [2], образующихся при непосредственном *СН–СН*-сочетании галогенидов N-алкилхинолиниев  $(\text{N-R-quin})^+\text{X}^-$ . Кроме того, родственными по отноше-

нию к 1,10-фенантроцианинам d-элементов выступают безметалльные дианионы 2,3-бихинолила [3].

Для ионных 1,10-фенантроцианинов Co(II) в растворах характерно ассоциированное состояние, в котором объёмные комплексные катионы  $((\text{phen})\text{Co}^{2+}(\mu\text{-phenycyanine}^-)\text{Co}^{2+}(\text{phen}))^{3+}$  и  $[(\text{phen})_2\text{Co}^{2+}(\mu\text{-phenycyanine}^-)\text{Co}^{2+}(\text{phen})_2]^{3+}$  внутрисферно или внешнесферно связаны с противоионами –  $\text{OAc}^-$ . В том случае, когда в растворе появляются дополнительно электролиты ассоциативные взаимодействия могут привести к формированию крупных кластерных агрегатов и выделению окрашенных комплексов в отдельную фазу. При этом происходит образование нечётко оформленных мелкодисперсных частиц, под микроскопом по форме напоминающих известные *астралены*.

В растворах в атмосфере кислорода воздуха 1,10-фенантроцианины Co(II) весьма неустойчивы и в течение часа изменяют свою интенсивную *пурпурную* окраску до *ярко-оранжевой*.

1,10-фенантроцианиновые лигандные мостиковые формы  $\mu\text{-}(\text{phenycyanine}^-)\text{H}^+$ , координированные к Co(II), также как в комплексах Zn(II) по свойствам подобны “*протонным губкам*” [4–6]. В H-форме они медленно отщепляют протоны, а для анионного депротонированного состояния характерно медленное протонирование. В то же время H-формы представляет собой выражённую кислоту.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и ведомственной целевой программы РНП.

#### Литература

1. Демидов В.Н., Симанова С.А., Савинова А.И., Пахомова Т.Б. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2009. Т. 53. № 1. С. 128-134.
2. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей. М.: Мир, 1987. 344 с.
3. Аксёнов А.В., Аксёнова И.В., Боровлёв И.В. и др. Химия гетероцикл. соед. 1996. № 10 (352). С. 1391-1394.
4. Висторобский Н.В., Пожарский А.Ф., Руднев М.И. Изв. Акад. наук, сер. химич. 1998. С. 93.
5. Pozharskii A.F., Ozeryanskii V.A. Proton sponges, in: The Chemistry of Anilines; Rappoport Z. ed. J. Wiley and Sons: Chichester, 2007; Pt. 2, Ch. 17, p. 931.
6. Bakshi P.K., Cameron T.S., Кноп О. Can. J. Chem. 1996. V. 74. P. 201-220.

**Zn(II)-ПРОМОТИРУЕМОЕ *СН–СН*-СОЧЕТАНИЕ  
1,10-ФЕНАНТРОЛИНА. ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНЫЕ  
1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНЫ Zn(II)**

**Антонов В.С.<sup>1</sup>, Демидов В.Н.<sup>1</sup>, Веденева Л.Н.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
Санкт-Петербург, Московский пр., 26

<sup>2</sup> Березниковский филиал  
Пермского государственного технического университета,  
E-mail: [vndemidov@mail.ru](mailto:vndemidov@mail.ru)

На основе методологии *металлопрототируемого* прямого *СН–СН*-сочетания координированных 1,10-фенантролинов [1] исходя из комплексов Zn(II) Zn(phen)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub> и [Zn(phen)<sub>3</sub>](OAc)<sub>2</sub> получены координационные соединения нового структурного типа: *электрон-избыточные* 1,10-фенантроцианины Zn(II) (phen)Zn<sup>2+</sup>(μ-phencyaninē<sup>-</sup>)Zn<sup>2+</sup>(phen)(OAc)<sub>3</sub> и [(phen)<sub>2</sub>Zn<sup>2+</sup>(μ-phencyaninē<sup>-</sup>)Zn<sup>2+</sup>(phen)<sub>2</sub>](OAc)<sub>3</sub>. Новые 1,10-фенантроцианиновые соединения имеют интенсивную *пурпурную* окраску, как в твёрдом состоянии, так и в растворах. В твёрдой фазе для 1,10-фенантроцианинов Zn(II) характерна стеклообразная форма, а растворы этих соединений в органических и смешанных растворителях представляют собой коллоидные системы, рассеивающие лучи красного лазера.

1,10-Фенантроцианины Zn(II) (phen)Zn<sup>2+</sup>(μ-phencyaninē<sup>-</sup>)Zn<sup>2+</sup>(phen)(OAc)<sub>3</sub> и [(phen)<sub>2</sub>Zn<sup>2+</sup>(μ-phencyaninē<sup>-</sup>)Zn<sup>2+</sup>(phen)<sub>2</sub>](OAc)<sub>3</sub> являются биядерными комплексами с хромофорными *электрон-избыточными* 1,10-фенантроцианиновыми лигандами, восстановленными формами би-1,10-фенантролинов – депротонированными валентно-изомерными, таутомерными *дигидро*-би-1,10-фенантролинами (*dihydro*-bi-1,10-phen).

Хромофорные свойства 1,10-фенантроцианинов Zn(II) обусловлены интенсивными полосами в электронных спектрах поглощения в интервале 540–580 нм, связанными с электронными переходами π(n)→π\*, центрированными на 1,10-фенантроцианиновых лигандах μ-phencyaninē<sup>-</sup>, π-конъюгированная система которых относится к нечётному альтернатному анионному типу. 1,10-Фенантроцианины Zn(II) являются более сложными аналогами малоизвестных безметалльных апохиноцианиновых красителей [2], образующихся при непосредственном *СН–СН*-сочетании галогенидов N-алкилхинолиниев (N-R-quin)<sup>+</sup>X<sup>-</sup>.

Для ионных 1,10-фенантроцианинов Zn(II) в растворах характерно ассоциированное состояние, в котором объёмные комплексные катионы

$((\text{phen})\text{Zn}^{2+}(\mu\text{-phencyanine}^-)\text{Zn}^{2+}(\text{phen}))^{3+}$  и  $[(\text{phen})_2\text{Zn}^{2+}(\mu\text{-phencyanine}^-)\text{Zn}^{2+}(\text{phen})_2]^{3+}$  внутрисферно или внешнесферно связаны с противоанионами –  $\text{OAc}^-$ . Если в растворе появляются дополнительно электролиты ассоциативные взаимодействия могут привести к формированию крупных кластерных агрегатов и выделению окрашенных комплексов в отдельную фазу. При этом происходит образование нечётко оформленных мелкодисперсных частиц, под микроскопом по форме напоминающих известные *астралены*.

В растворах в атмосфере кислорода воздуха *пурпурные* 1,10-фенантроцианины  $\text{Zn}(\text{II})$  весьма неустойчивы и в течение нескольких часов изменяют свою интенсивную *пурпурную* окраску до *ярко-жёлтой*. Образующиеся новые хромофорные *жёлтые* комплексные формы отличаются стабильностью. Тем не менее, в растворах они становятся *редокс-чувствительными* по отношению к сильным окислителям, например, по отношению к  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ , под действием которых в кислой водной среде они переходят в *пурпурные* соединения, ещё более *лабильные*, чем первоначальные. Формирование *жёлтых* форм 1,10-фенантроцианинов  $\text{Zn}(\text{II})$  должно быть связано с протеканием гидролитических процессов, сопряжённых с *редокс-диспропорционированием дигидро-би-1,10-фенантролиновых лигандных систем*. 1,10-фенантроцианиновые лигандные мостиковые формы  $\mu\text{-(phencyanine}^-)\text{H}^+$ , координированные к  $\text{Zn}(\text{II})$ , по свойствам приближаются к “протонным губкам” [3, 4]. В *H-форме* они достаточно медленно отщепляют протоны, а для анионного депротонированного состояния характерно медленное протонирование. В то же время *H-форма* является выраженной кислотой.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и ведомственной целевой программы РНП.

#### Литература

1. Демидов В.Н., Симанова С.А., Савинова А.И., Пахомова Т.Б. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2009. Т. 53. № 1. С. 128-134.
2. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей. М.: Мир, 1987. 344 с.
3. Pozharskii A.F., Ozeryanskii V.A. Proton sponges, in: The Chemistry of Anilines; Rapport Z. ed. J. Wiley and Sons: Chichester, 2007; Pt. 2, Ch. 17, p. 931.
4. Bakshi P.K., Cameron T.S., Knop O. Can. J. Chem. 1996. V. 74. P. 201-220.

РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ К ПОЛУЧЕНИЮ  
ДИАСТЕРЕОМЕРНО ЧИСТОГО  $\beta$ -  
ГИДРОКСИСУЛЬФОКСИДА ПИНАНОВОГО РЯДА

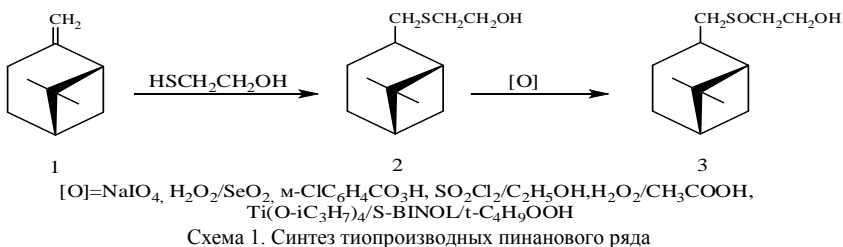
Арефьев А.В., Старцева В.А., Стрельник И.Д., Никитина  
Л.Е.

Казанский государственный медицинский университет  
E-mail: are-aleksandr@yandex.ru

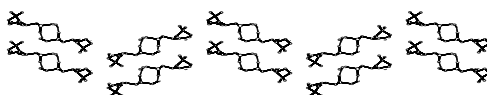
Известно, что различия во взаимодействии  
пространственных изомеров с хиральными рецепторами  
биологических систем приводят к возникновению  
диастереомерной биодискриминации, причем, различия в  
биологическом действии стереоизомерных пар  
биоактивных соединений может быть весьма  
существенным.

Ранее нами было установлено, что использование различных окислителей, таких как периодат натрия, *мета*-хлорнадбензойная кислота, диоксид селена с перекисью водорода и сульфурил хлорид с этиловым спиртом для окисления сульфида пинанового ряда (2), полученного путем присоединения 2-меркаптоэтанола к (-)- $\beta$  пинену

(1), приводит к образованию сульфоксида (3) в виде смеси двух диастереомеров в соотношении ~1:1.

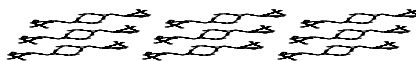


Для сульфоксида (3) было отмечено образование двух полиморфных форм (3а,3б), различающихся по физическим свойствам и биологической активности.



3 (а)

Рис.1 «Елочкообразная» упаковка димеров в кристаллах первого полиморфа (3а)



3 (б)

Рис.2 Параллельная упаковка димеров в кристаллах второго полиморфа (3б).

Более высокая степень противогрибковой активности в отношении девяти видов мицелиальных и дрожжеподобных грибов обнаружена у полиморфа (3а).

С целью получения сульфоксида (3) в виде индивидуального диастереомера, нами была предпринята попытка проведения асимметрического окисления сульфида (2) по методу Uemura с использованием окислительной системы гидроперекись *трет*-бутила/изопропилат титана/(S)-БИНОЛ/ в соотношении 2:0.025:0.05.

Реакцию проводили в течение 12 часов - до достижения 100%-ной конверсии исходного сульфида, однако, диастереомерно чистый сульфоксид получить не удалось. По данным РСА кристаллический продукт представлял собой смесь диастереомеров с параллельной упаковкой кристаллов (3б).



Далее нами были проведены реакции окисления сульфида (2) различным количеством перекиси водорода в уксусной кислоте. При 10- и 12- кратном избытке окислителя образуется смесь сульфоксида и сульфона в соотношении 3:1, а при 15- и 20- кратном избытке образуется сульфон.

Следует подчеркнуть, что при 24-х кратном избытке надуксусной кислоты единственным продуктом явился искомый диастереомерно чистый гидроксисульфоксид пинановой структуры (3в), структура которого была определена методом РСА.

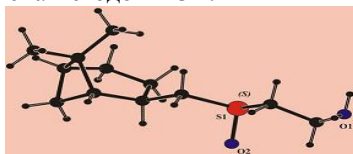


Рис.3 Кристаллическая структура диастереомерно чистого гидроксисульфоксида (3в) пинановой структуры.

Таким образом, нами разработан препаративно удобный метод синтеза диастереомерно чистого  $\beta$ -гидроксисульфоксида пинанового ряда, для которого будут проведены испытания на противогрибковую активность с целью сравнения ее с соответствующими данными для полиморфных структур.

## СИНТЕЗ ВТОРИЧНЫХ АМИНОМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕРПЕНОФЕНОЛОВ

**Буравлев Е.В.,<sup>1</sup> Лумпов А.Е.,<sup>2</sup> Чукичева И.Ю.<sup>1</sup>**

Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН  
167982, Россия, Сыктывкар, ул. Первомайская, д.48  
Сыктывкарский государственный университет  
167001, Россия, Сыктывкар, Октябрьский пр., д.55  
E-mail: buravlev-ev@chemi.komisc.ru

Известно, что вторичные аминотетильные производные являются удобными реагентами, например, для синтеза амидов, а также могут применяться в качестве лигандов для синтеза различных катализаторов.

Введение вторичной аминотетильной группы в молекулу фенола можно осуществить по реакции Манниха с использованием первичного амина и параформальдегида или по реакции переаминирования. Однако в этих условиях, как правило, реакция не останавливается на стадии образования вторичного аминотетильного производного вследствие высокой реакционной способности атома водорода группы NH, который принимает участие в дальнейших реакциях конденсации с HCHO [1].

Альтернативным способом для синтеза вторичных аминотетилфенолов является реакция переаминирования. Ранее нами изучен данный процесс на примере переаминирования третичного аминотетилфенола с легко замещаемым диэтиламинным фрагментом (**1**) с использованием *n*-бутиламина [2]. Целевой продукт (**2**) был выделен с выходом 47% при проведении реакции в течение 48 ч кипячением в избытке *n*-бутиламина (схема 1). Таким образом, актуальным оставался вопрос об уменьшении времени проведения синтеза и увеличении выхода вторичного амина.

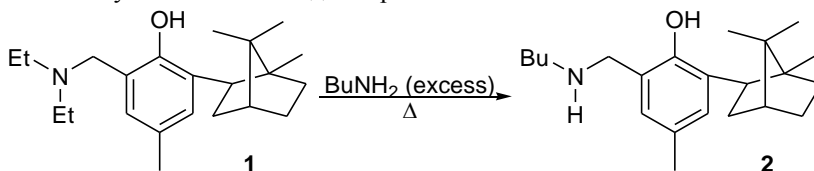


Схема 1

Необходимым условием реакции переаминирования является то, что температура кипения замещаемого амина должна быть более низкой, чем у амина замещающего. По этой причине использование более высококипящих аминов может способствовать увеличению выхода

вторичного амина. В настоящей работе мы использовали *n*-гексиламин (т.кип. 129–131°C), *n*-октиламин (т.кип. 175–177°C) и бензиламин (т.кип. 184–185°C). Во всех случаях реакция замещения диэтильной группы соединения **(1)** протекала за 1 ч с выходами соответствующих аминов **(3-5)** до 85% (схема 2).

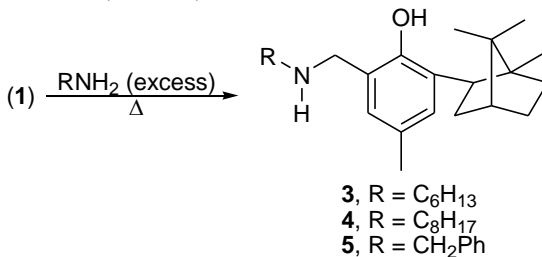


Схема 2

Таким образом, замена *n*-бутиламина (т.кип. 76–78°C) на более высококипящие замещающие амины позволила с хорошими выходами получить вторичные аминотетильные производные терпенофенолов с изоборнилным заместителем.

Строение синтезированных соединений **(3-5)** доказано с привлечением методов ИК, ЯМР спектроскопии. Так, в ИК спектрах вторичных аминов по сравнению со спектром соединения **(1)** можно отметить появление полосы поглощения в области 3300 см<sup>-1</sup>, характерные для валентных колебаний группы N–H. В ЯМР <sup>1</sup>H спектрах аминов **(3-5)** присутствуют сигналы протонов гексильного, октильного и бензильного фрагментов соответственно.

Работа выполнена при поддержке Российской академии наук (фундаментальные исследования, выполняемые по программе ОХНМ - 09 «Медицинская и биомолекулярная химия»).

#### Литература

1. M. Tramontini. Advances in the chemistry of Mannich bases. // Synthesis. 1973. No.12. P.703–775.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-АРИЛМЕТИЛИДЕН-3Н-ПИРРОЛ-2-ОНОВ С 2-МЕРКАПТОБЕНЗИМИДАЗОЛОМ

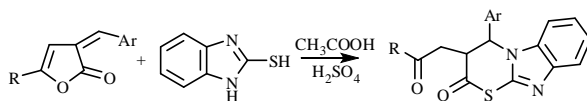
**Егорова А.Ю., Бурухина О.В., Аниськова Т.В., Неровная Г. В.**

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
410012, г. Саратов, ул. Астраханская 83  
E-mail: [dioksanochka@mail.ru](mailto:dioksanochka@mail.ru)

Арилметиленовые производные пятичленных N-содержащих гетероциклов неароматической природы (пиррол-2-онов) интересны для органической химии в теоретическом и прикладном аспектах благодаря структурным особенностям, а также в их ряду возможен поиск биологически активных соединений, так как их аналоги входят в состав алкалоидов и лекарственных веществ. В связи с этим актуально синтезировать подобные потенциально биологически активные вещества. С этой целью нами были исследованы реакции 3-арилметилен-3Н-фуран-2-онов с бинуклеофилом – 2-меркаптобензимидазолом. Изучаемые взаимодействия могут протекать по нескольким реакционным центрам, позволяющим модифицировать структуру субстрата за счет региоселективных химических превращений.

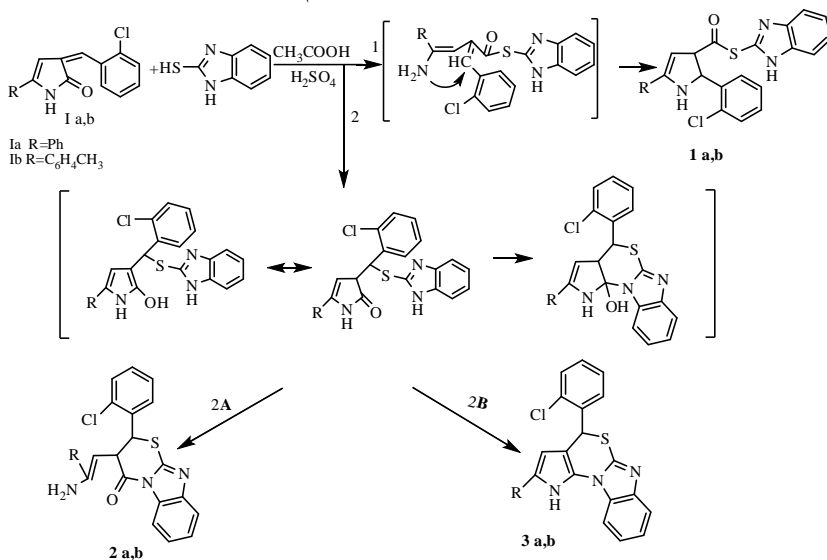
Известно, что 5-R-3-арилметилен-3Н-фуран-2-оны реагируют с 2-меркаптобензимидазолом при нагревании в растворе ледяной уксусной кислоты, в присутствии каталитических количеств концентрированной

серной кислоты и не взаимодействуют при кипячении в растворе этанола, в присутствии каталитических количеств триэтиламина, поташа, алкоголята натрия /1/:



Нами изучено взаимодействие 5-R-3-(2-хлорбензилиден)-3Н-пиррол-2-онов с 2-меркаптобензимидазолом при нагревании в течение 30 часов в растворе ледяной уксусной кислоты и каталитических количеств серной кислоты.

В структуре ариметилиденовых производных пиррол-2-онов содержится несколько реакционных центров, способных подвергаться нуклеофильной атаке: экзоциклическая двойная углерод-углеродная связь, карбонильная группа, лабильные связи цикла (С-Н и С-Н), а наличие второго нуклеофильного центра в реагенте способствует его атаке по карбонильному атому углерода и замыканию соответствующих пяти- или шестичленных циклов.



Продукты реакции выделены с выходом до 73%. Данные элементного анализа и спектральные характеристики, а также квантово-химические расчеты позволяют сделать вывод о строении полученных соединений в форме **2a,b** 3-(2-амино-2-*R*-винил)-2-(2-хлорофенил)-2Н-бензо[4,5] имидазо[2,1-*b*][1,3]тиазин-4(3Н)-онов и исключить возможность образования продукта **1a,b** и **3a,b**.

Нами также была произведена реакция 5-*R*-3-(2-хлорбензилиден)-3Н-пиррол-2-онов с 2-меркаптобензимидазолом под действием микроволнового излучения. В реакционной смеси были обнаружены только исходные соединения, что позволяет сделать вывод о том, что данная реакция в условиях микроволнового облучения не протекает.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ  
(Грант 10-03-00640- а)

#### Литература

1. Anis'kova T.V., Yegorova A.Yu., and Chadina V.V. The synthetic capabilities of 3-arylmethelene-3H-furan-2-ones in the reaction with N-,C-,S-nucleophilic reagents// 5th International Conference on Organic Chemistry for Young Scientists (Abstract of Reports.), 2009. Saint-Petersburg: 2009. P.92.

## ВЛИЯНИЕ ТИОЛАТМОСТИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ (II) НА СИСТЕМНУЮ ГЕМОДИНАМИКУ У КРЫС

Ваулина Д.Д.<sup>1</sup>, Карпов А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
190013, Санкт-Петербург, Московский пр. д.26

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный медицинский университет  
им. акад. И.П.Павлова

197022, Санкт-Петербург, ул. Льва Толстого д.6/8

E-mail: [uplavice@mail.ru](mailto:uplavice@mail.ru)

Одним из путей создания новых лекарственных средств может быть разработка систем, в которых действие одних компонентов многократно усиливается небольшими количествами других. Таким препаратом является, например, система амоксициллина с клавулановой кислотой («Амоксиклав» («Lek», Словения): т.е. пенициллина с ингибитором бета-лактамазных ферментов, расщепляющих антибиотик в организме [1] и тем самым защищающим амоксициллин от потери антибактериальной активности. В таком подходе наименее исследованными являются системы, где сочетаются уже известные фармакологически активные и координационные соединения.

Нами исследовано изменение гемодинамики крыс при введении аденозина в присутствии биядерных координационных соединений палладия (II).

Взаимодействием  $[PdLCl_2]$  (L – 2,2'-dipy, 1,10-phen) с нитратом серебра в водном растворе, с последующим добавлением тиолатного лиганда R - [цистеина (Cys) или цистеамина (Cyst, 2-аминоэтантол)] синтезированы два новых биядерных комплекса палладия(II):  $[Pd_2(\mu-S-Cys)(\mu-S-CysH)(2,2'-dipy)_2](NO_3)_3 \cdot 4.5H_2O$  (I) и  $[Pd_2(\mu-S-CystH)_2(1,10-phen)_2](NO_3)_4 \cdot H_2O$  (II). Комплексы исследованы методом элементного анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА).

Комплекс I кристаллизуется в триклинной сингонии с пространственной группой P-1, параметры элементарной ячейки, Å: a = 13.86, b = 13.82, c = 12.17,  $\alpha = 122.13^\circ$ ,  $\beta = 103.61^\circ$ ,  $\gamma = 91.40^\circ$ ,  $V(\text{Å}^3) = 1887.0$ , Z = 1, R = 7.02%; комплекс II - в моноклинной сингонии с пространственной группой Cc, параметры элементарной ячейки, Å: a = 24.53, b = 13.10, c = 22.65,  $\beta = 104.26^\circ$ ,  $V(\text{Å}^3) = 7052.25$ , Z = 4, R = 3.16%.

Согласно данным РСА в элементарной ячейке обоих координационных соединений находятся димеры из двух молекул комплексов, образованные за счет попарных нековалентных взаимодействий между  $\pi$ -системами азотсодержащих лигандов (межслоевое расстояние  $\sim 3.4 \text{ \AA}$ ). Мостиковые молекулы тиолатных лигандов такой димерной единицы участвуют в образовании водородных связей с соседней, приводя к образованию непрерывных одномерных цепей.

Известно, что внутривенное введение аденозина пациентам с инфарктом миокарда передней стенки левого желудочка при выполнении тромболитической терапии приводит к ограничению размера инфаркта миокарда [2]. Аденозин также оказывает системное действие, особенно при введении больших количеств, что проявляется брадикардией и гипотонией.

Для регистрации параметров системной гемодинамики: среднего артериального давления и частоты сердечных сокращений катетеризовалась общая сонная артерия крыс. В опыте вводился аденозин с комплексом палладия в дозах 10, 20 и 30 мкг на 100 г массы тела крысы. Оценка гемодинамических параметров и частоты дыхательных движений проводилась непосредственно до введения, на 4-й минуте введения, а также через 8 и 20 минут после окончания введения. Аденозин с комплексом палладия через 2-3 минуты от начала введения вызывал дозо-зависимое снижение уровня артериального давления (на 8%, 19% и 38%, соответственно используемым дозам) и уменьшение частоты сердечных сокращений (на 5%, 7% и 12%, соответственно). Прекращение введения препарата сопровождалось полным восстановлением гемодинамических параметров к исходным значениям.

Таким образом, было установлено, что введение аденозина с палладиевым комплексом оказывает такое же системное действие, как и свободный аденозин и не вызывает острых нарушений гемодинамики.

#### Литература

1. <http://www.rlsnet.ru>
2. Kloner R.A. et al. Impact of time to therapy and reperfusion modality on the efficacy of adenosine in acute myocardial infarction: the AMISTAD-2 trial. // Eur Heart J. – 2006 – №27(20) – P. 2400-2405.



## ОКИСЛЕНИЕ (-)-НОПИНОНА КИСЛОТОЙ КАРО

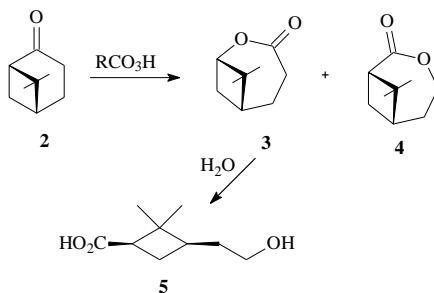
**Выдрина В.А., Валеева Э.Ф., Ишмуратов Г.Ю.,  
Яковлева М.П., Муслухов Р.Р.**

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук, 450054 Уфа, проспект Октября, 71.  
E-mail: insect@anrb.ru

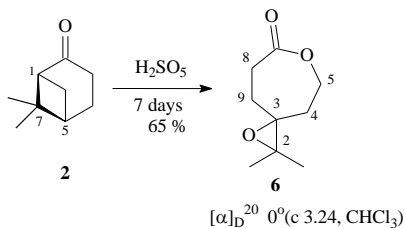
Циклические сложные эфиры (лактоны) – достаточно распространенный класс органических соединений, нашедший применение в синтезе различных, в том числе и биологически активных соединений. Наиболее перспективным способом их получения является окисление по Байеру-Виллигеру циклических кетонов различными надкислотами.

Одним из доступных оптически чистых циклических кетонов является (-)-нопинон (**2**), получаемый озонлизом природного монотерпеноида β-пинена (**1**) [1], который в больших количествах содержится в скипидаре хвойных деревьев.

Окисление нопинона (**2**) *meta*-хлорнадбензойной кислотой в хлорированных растворителях протекает очень медленно. В хлористом метиле в течение даже нескольких недель выход был менее 5% [2], в хлороформе в течение 4-х недель конверсия достигла лишь 30%, причем в реакционной смеси наряду с ожидаемым лактоном (**3**) был зарегистрирован и его региоизомер (**4**) в соотношении 9:1. [3]. Окисление нопинона *meta*-хлорнадбензойной кислотой в воде при 80°C в течение нескольких часов протекало региоселективно с образованием исключительно лактона (**3**), но осложнялась присутствием значительных количеств (53% выхода из нопинона) продукта его гидролиза – гидроксикислоты (**5**) [4]. При использовании водной суспензии Mg моноадфалата при 80°C в течение 4 недель выход лактона (**3**) не превышал 0.5%. Подобные результаты наблюдались и при использовании надуксусной кислоты [5].



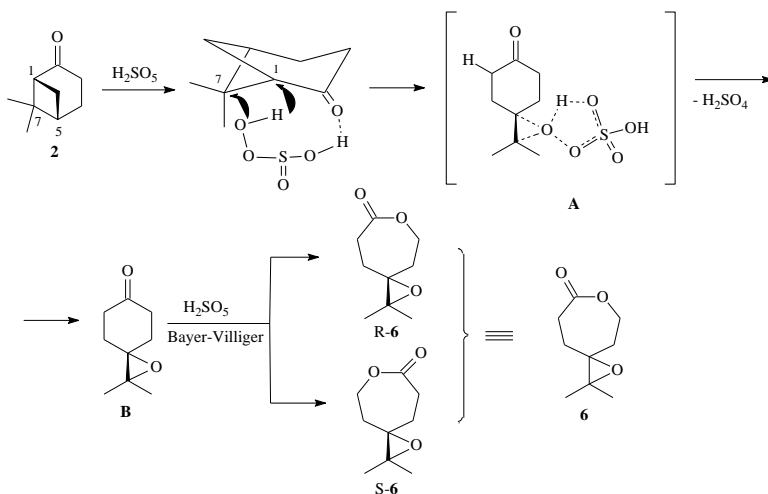
При окислении кетона (**2**) кислотой Каро нами хроматографически с 65%-ным выходом выделен рацемический эпоксилактон (**6**).



В углеродном спектре соединения **6** имеются два слабополюсных синглетных сигнала (83.07 и 94.13 м.д.), два квартета (20.89, 24.32 м.д.) *цис/транс* метильных групп и два синглетных сигнала (1.09 и 1.17 м.д.) протонов этих метильных групп, а также сигналы двух несвязанных между собой фрагментов ( $\text{C}^4\text{H}_2\text{-C}^5\text{H}_2$ ) и ( $\text{C}^8\text{H}_2\text{-C}^9\text{H}_2$ ), определенных с использованием методик двумерной корреляционной спектроскопии COSY (C–H) и COSY (H–H), и синглетный сигнал при 173.6 м.д. сложноэфирной группы. Спектральные ЯМР  $\text{C}^{13}$  и  $\text{H}^1$  параметры соединения **6** указывают на то, что окисление кетона **2** проходит с разрывом связи  $\text{C}^1\text{-C}^7$  циклобутанового фрагмента и с образованием эпоксидной группы по связи  $\text{C}^2\text{-C}^3$  эпоксилактона (**6**). В спектре ЯМР  $\text{H}^1$  отсутствуют сигналы протонов гидроксильных групп, образование которых возможно при окислении.

Масс-спектр ХИАД с регистрацией отрицательных ионов малоинформативен. В спектре ХИАД (Scan C+) в области максимального выхода ионов имеются пики  $m/z$  171, 153, 125, 188. Последний образован, видимо, в результате перезарядки;  $m/z$  171.05 соответствует протонированному молекулярному иону **6** а  $m/z$  153.05 и 125.05, очевидно, осколочные ионы.

Нами предлагается вероятная схема образования эпоксилактона (**6**). Кетогруппа в соединении **2**, находящаяся в  $\alpha$ -положении от узлового атома  $C^1$ , с помощью водородной связи ориентирует ОН-фрагмент гидропероксидной группы надсерной кислоты на  $C^1$ - $C^7$  связь молекулы субстрата **2**. Затем через переходное «бабочка»-состояние (**A**) [6] образуется оптически активный кетозпоксид (**B**). Окисление по Байеру-Виллигеру промежуточного **B** идет равновероятно по обоим положениям (так как молекула симметрична), приводя к двум региоизомерам (**S-6**) и (**R-6**) в равном соотношении, которые к тому же являются антиподами, следовательно, суммарно образуется рацемический эпоксилактон (**6**), что и объясняет отсутствие оптической активности.



Таким образом, окисление nopинаона по Байеру-Виллигеру кислотой Каро проходит с раскрытием циклобутанового кольца по  $C^1$ - $C^7$  связи, приводя к неопisanному ранее эпоксилактону (**6**).

#### Литература

1. Joulain, D. Thèse de docteur de 3ème cycle, Université Le Mans, October 1971. Joulain, D. ; Rouessac, F. C.R. Hebd. Séances Acad. Sci., Ser. C, 1971, 273, 561-564.
2. Fringuelli, F.; Germain, R.; Pizzo, F.; Savelli, G. *Gazz. Chim. Ital.*, 1989, 119, 249
3. Brougham, P.; Cooper, M.S.; Cummerson, D.A.; Heaney, H.; Thompson, N. *Synthesis*, 1987, 1015-1017.
4. Ли Дж. Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций. М.: Бинум. Лаборатория знаний, 2006, 456 с.

## КОМПЛЕКСЫ ХЛОРИДА ПАЛЛАДИЯ ПОЛИОКСОСОЕДИНЕНИЙ ХРОМЕН-2-ОНОВОГО РЯДА

**Григорьева О.А., Магакян С.В., Кузнецова Н.Н., Пермякова  
Н.Ф., Федотова О.В.**

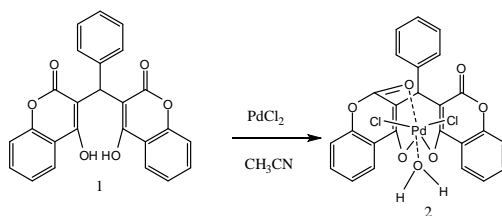
Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского  
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83  
E-mail: [grigoryevaoa@mail.ru](mailto:grigoryevaoa@mail.ru)

Лечение инфекционных заболеваний остается одной из актуальных проблем медицины. В настоящее время в медицинской практике используются около тысячи хемотерапевтических препаратов и антибиотиков. Однако ко многим из них микроорганизмы резистентны, что приводит к снижению эффективности их применения. Поэтому одним из важнейших направлений органической является создание и использование новых соединений.

Известно, что хромен-2-оны и их аналоги проявляют высокую антикоагулянтную, антиоксидантную, антимикробную, антивирусную, противоопухолевую, анти-ВИЧ активности. Комплексы переходных металлов на основе хромен-2-она нашли применение в аналитической химии; с солями таких переходных металлов Cu(II), Ni(II) - в процессе каталитического риформинга нефти и экологическом катализе; палладиевые комплексы обладают противоопухолевой активностью.

В связи с этим синтез комплексов на основе солей Pd(II), включающих биологически активный хромен-2-оновый фрагмент, представляется актуальным.

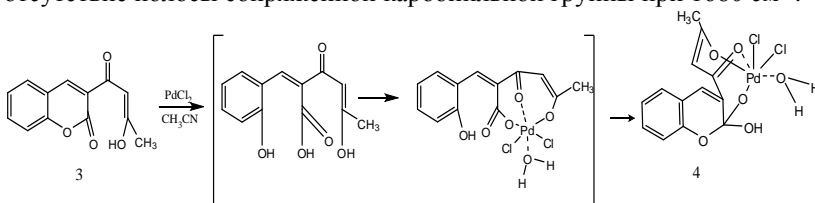
Нами впервые показано, что в случае субстрата **1**, являющегося бидентатным лигандом, реакция комплексообразования проходит с участием двух координационных центров – карбонильной группы лактонного типа и енольных гидроксильных групп.



На это указывает изменение интенсивности и bathochромное смещение частот полос поглощения одной из C=O групп до  $1772\text{ см}^{-1}$  в ИК спектре комплекса **2** по сравнению со спектром субстрата **1** ( $1690\text{ см}^{-1}$ ).

В ЯМР<sup>1</sup>H спектре продукта **2** отсутствуют сигналы гидроксильных групп, однако появляется характерный уширенный синглет при 4,92 м.д. для воды.

При проведении реакции комплексообразования субстрата (**3**) происходит раскрытие лактонного фрагмента и связывание атома металла с енольной и кислотной группами и атомом кислорода карбонильной функции лиганда с образованием комплекса **4**. Об O-гетероциклизации интермедиата, согласно приведенной схеме, свидетельствует наличие в ИК спектре продукта сигнала карбонильной группы, координированной с металлом при  $1710\text{ см}^{-1}$  и отсутствие полосы сопряженной карбонильной группы при  $1680\text{ см}^{-1}$ .



В программном пакете Hyper Chem полуэмпирическим методом ZINDO/1, позволяющим вычислять энергетику молекул, содержащих переходные металлы, была проведена оптимизация геометрии молекул комплексов **2** (рис. 1) и **4** (рис. 2).

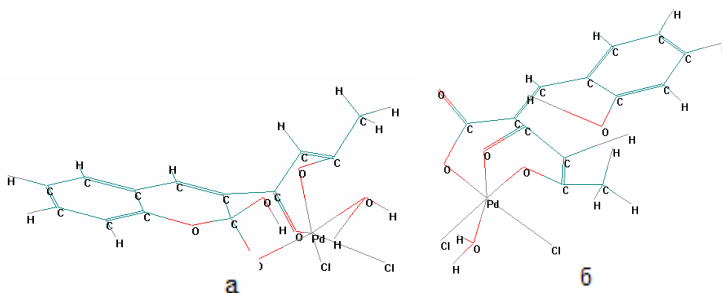


Рис.1. Трехмерные структуры, рассчитанные методом ZINDO/1 для циклического (а) и «открытого» (б) строения комплекса **2**

	$\Delta E$ , ккал/моль	$\Delta H$ , ккал/моль
а	-160212	-7270
б	-159959	-7017

В пользу предложенной схемы O- гетероциклизации комплекса **2** также свидетельствуют данные расчета полной энергии и теплоты образования предполагаемых структур.

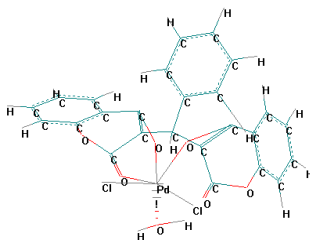


Рис.2. Трехмерная структура, рассчитанная методом ZINDO/1 для комплекса **4**

Бактерицидное действие исследуемых комплексов проверялось (биологический факультет СГУ, кафедра микробиологии и физиологии растений) на стандартных тест - штаммах при рабочих концентрациях соединений от 100 до 0.4 мкг/мл.

Вещество	МБК, мкг/мл		
	<i>Staphylococcus aureus</i> 209p	<i>Bacillus cereus</i> 8035	<i>Escherichia coli</i> 113-13
2	0.4	6.75	1.65
4	0.4	12.5	-

Выявлено, что исследуемое соединение **2** проявляет бактерицидное действие на *Bacillus cereus* 8035, которая является грамм - положительной споровой палочкой, до 6.75 мкг/мл; в отношении *Staphylococcus aureus* 209p наблюдалась бактерицидная активность при всех рабочих концентрациях. На *Escherichia coli* 113-13 в концентрациях до 1.65 мкг/мл.

Комплекс на основе 3-ацетоацетил-2Н-хромен-2-она (**4**) не показал антимикробной активности в отношении *Escherichia coli* 113-13, но проявил бактерицидную активность в отношении *Staphylococcus aureus* 209p – представителя грамм - положительных кокков и *Bacillus cereus* 8035. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности дальнейших исследований биологической активности комплексов переходных металлов замещенных полиоксосоединений хромен-2-онового ряда.

## БИСХРОМЕН-2-ОНЫ В РЕАКЦИЯХ С АЗАНУКЛЕОФИЛАМИ

**Григорьева О.А., Страшила И.В., Абдрахманова Г.Р.,  
Монахова Ю.Б., Федотова О.В.**

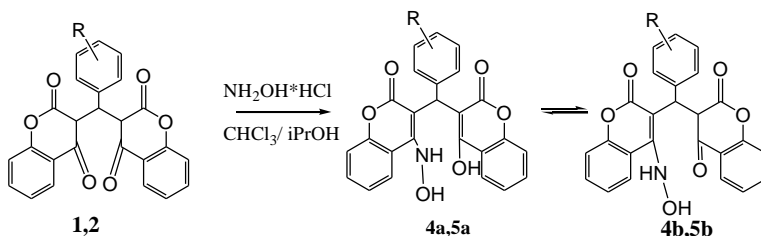
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83  
E- mail: [grigoryevaoa@mail.ru](mailto:grigoryevaoa@mail.ru)

В настоящее время большинство исследований в области химии гетероциклических соединений связано с разработкой новых методов построения гетероциклов. Внимание химиков привлекает получение всё более сложнопостроенных линейных и ангулярных конденсированных систем. Известно, что полиоксосоединения, содержащие в своем составе хромен-2-оновый фрагмент, являются перспективными в теоретическом и прикладном отношении веществами, обладающими широким спектром биологической активности.

В связи с вышесказанным нами изучены реакции бисхромен-2-онов (**1-3**) с азануклеофилами различной природы, такими как солянокислый гидроксилламин и этаноламин.

Следует отметить, что все исходные соединения согласно данным УФ-спектроскопии существуют в кетонной форме, что и определяет направление атаки реагента.

В случае субстратов **1** и **2** с  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  имеет место образование продуктов **4** и **5** нуклеофильного замещения по одной из карбонильных групп при атоме С4 хромен-2-онового фрагмента в энгидроксиламинной форме (ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.47 м.д. (с, 1H, NH); 10.27 м.д. (с, 2H, OH); 6.30 м.д. (с, 1H, CH)).



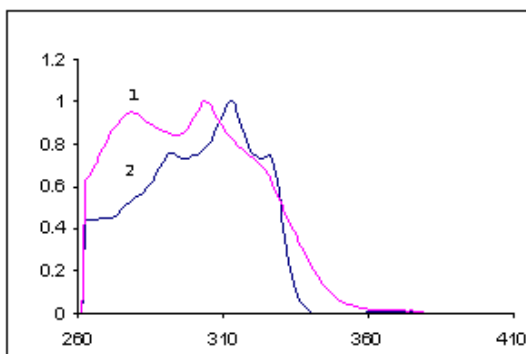
R=H (1, 4), m-NO<sub>2</sub> (2, 5)



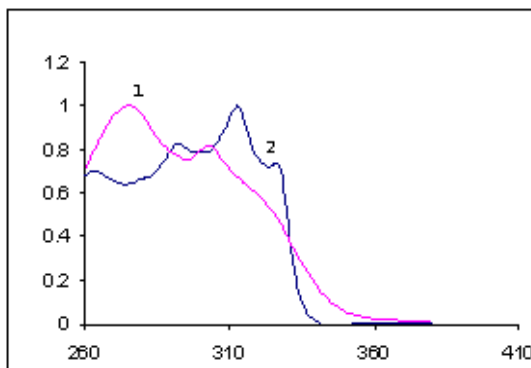
Согласно данным УФ-спектроскопии соединения **4**, **5** существуют в виде смеси двух таутомерных форм (рис.1 а, б.), преобладание одной из которых зависит от природы растворителя.

Работа по определению соотношения кето-енольных форм проводилась в программном пакете MILCA. Анализ проводится априорно, не зная число компонентов, их спектральных характеристик индивидуальных соединений и их количественного состава.

Так, в полярных растворителях, данные продукты существуют преимущественно в кетонной форме, а в неполярных - в енольной (табл.1).



а



б

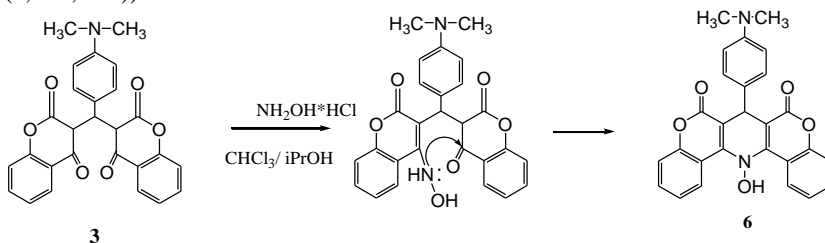
Рис.1. УФ спектр енаминокетонной (1) и енаминоенольной (2) форм соединений а) **4** а, б; б) **5** а, б.

Таблица 1

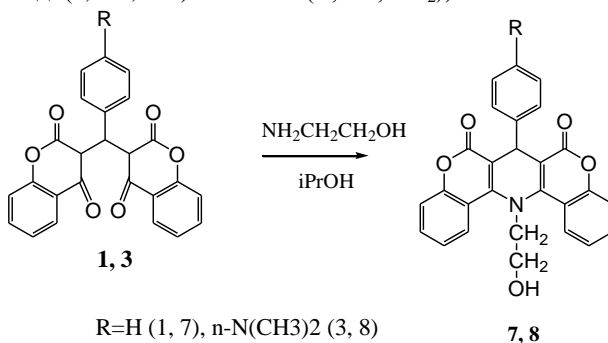
Соотношение кетонной и енольной форм продуктов **4 (a, b)**; **5 (a, b)** %

Растворитель	Содержание, % ( <b>4</b> )		Содержание, % ( <b>5</b> )	
	кетон	енол	кетон	енол
пропанол-2	97	3	100	0
хлороформ	17	83	36	64
тетрахлорметан	14	86	17	83

В случае, диметиламинозамещённого аналога **3**, в отличие от выше упомянутых субстратов, происходит дополнительная, за счет донорных свойств заместителя, нуклеофильная атака енгидроксиламиногруппой второй карбонильной функции с образованием продукта гетероциклизации **6**. (ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 11.44 м.д.с, 1H, OH); 6.02 м.д.с, 1H, CH).

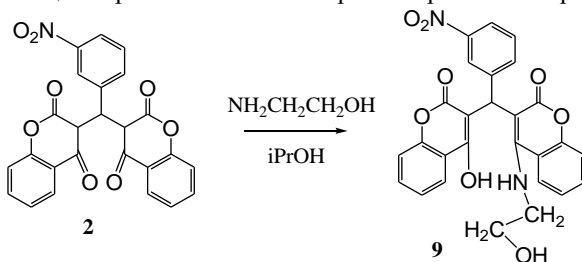


При введении в качестве нуклеофильного агента - этаноламина, в случае субстратов **1**, **3** наблюдается образование продуктов гетероциклизации **7** и **8** соответственно. (ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 5.62 (с, 1H, OH), 6.24 м.д.с, 1H, CH) 2.81-5.56 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ )).



Реакция м-нитрофенлбисхромен-2-она с этаноламином протекает только по одной карбонильной группе с образованием интермедиата **9**

продуктов **7**, **8**, что таким образом подтверждает схему гетероциклизации и роль заместителя в рассматриваемых процессах.



(ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 5.08 (с, 1H, OH); 11.78 (с, 1H, OH); 2.47 (с, 1H, NH); 6.20 м.д. (с, 1H, CH) 2.50-3.53 (м, 4H,  $\text{CH}_2$ )).

# ПЕРВЫЙ ПРИМЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИБЕНЗИЛИДЕНЦИКЛОГЕКСАНОНА С 5-АМИНО-1,2,3,4-ТЕТРАЗОЛОМ.

**Гулай Т.В., Матвеева А.А., Голиков А.Г.**

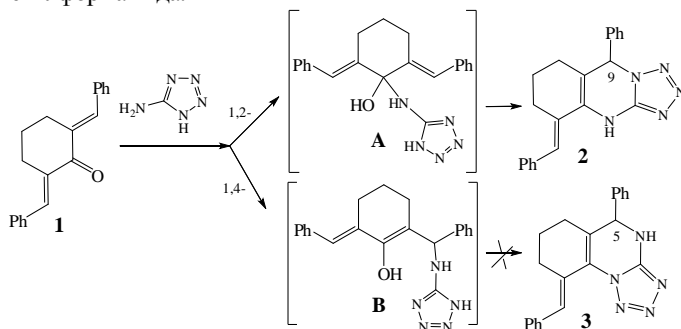
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83  
E-mail: [tania912@mail.ru](mailto:tania912@mail.ru)

Неослабевающий интерес к химии  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов (диенонов) обусловлен, прежде всего, их доступностью, высокой реакционной способностью, что играет исключительную роль в органическом синтезе [1].

Взаимодействие диенонов циклоалканового ряда с нуклеофильными реагентами широко используется для построения конденсированных N, O, S-гетероциклических соединений, обладающих различными практически полезными свойствами [1]. Наиболее изученными являются реакции диенонов с активными нуклеофильными реагентами – гидразинами [1, 2], которые протекают первично как нуклеофильное замещение по карбонильной группе с последующей гетероциклизацией. Более слабые нуклеофильные реагенты представлены в реакциях ограниченно.

Ранее было изучено взаимодействие дибензилиденциклогексана с 3-амино-1,2,4-триазолом и установлено, что реакция протекает с образованием двух триазолохиназолинов: линейного и ангулярного строения [3].

Нами впервые изучено взаимодействие дибензилиденциклогексана (**1**) со слабым N-нуклеофильным реагентом – 5-амино-1,2,3,4-тетразолом. Реакция проводилась при соотношении реагентов 1:1 в среде диметилформаида.



Взаимодействие реагентов возможно по двум направлениям, как 1,2- (интермедиат **A**) или 1,4-присоединение (интермедиат **B**) по карбонильной группе или сопряженной системе связей C=C-C=O соответственно, с образованием конденсированных тетразолохиназолинов линейного **2** или углового **3** строения.

Нами с выходом около 80% был получен единственный продукт – 5-бензилиден-4,5,6,7,8,9-гексагидро-9-фенилтетразоло[5,1-b]хиназолин (**2**), что подтверждается характеристичным синглетным сигналом протона H<sup>9</sup> при 6.30 м.д., и единственным сигналом протона вторичной аминогруппы при 9.99 м.д. Также в ЯМР <sup>1</sup>H спектре присутствуют характеристичные сигналы ароматических протонов при 7.24-7.42 м.д., мультиплетные сигналы протонов H<sup>6</sup> при 2.64-2.68 м.д., H<sup>7</sup> при 1.56-1.67 м.д., и H<sup>8</sup> при 2.07-2.11 м.д., и синглетный сигнал протона H<sup>5</sup> при 7.06 м.д.

Образование только линейного тетразолохиназолина вероятно вызвано более слабыми нуклеофильными свойствами 5-амино-1,2,3,4-тетразола, в отличие от 3-амино-1,2,4-триазола.

Таким образом, при взаимодействии дибензилиденциклогексанона с аминотетразолом образуется только тетразолохиназолин **2** линейного строения, выделяемый в кристаллическом виде. Полученные данные требуют дополнительного исследования кинетических аспектов взаимодействия реагентов, планируемых в дальнейшем.

#### Литература

1. Chebanov V.A., Desenko S.M., Gurley T.W. Azaheterocycles based on  $\alpha$ ,  $\beta$ -Unsaturated carbonyls//Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2008. p.41-60.
2. Вацадзе С.З., Голиков А.Г., Кривенько А.П., Зык Н.В. //Успехи химии. 2008. Т.8. №77. С. 721-729.
3. Варшоломидзе И.Э., Голиков А.Г., Кривенько А.П. //ХГС.2009.№8. С. 1269 – 1271.

# ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСИНТЕЗА КОМПОНЕНТОВ ФАКТОРА АВТОЛИЗА КЛЕТОК ПРИ ГЛУБИННОМ КУЛЬТИВИРОВАНИИ БАЗИДИОМИЦЕТА *LENTINULA EDODES*

**Дербенева В.В.<sup>1</sup>, Цивилева О.М.<sup>2</sup>, Панкратов А.Н.<sup>1</sup>, Учаева И.М.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
410012 Саратов, ул. Астраханская, 83

<sup>2</sup>Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН  
410049 Саратов, проспект Энтузиастов, 13

<sup>3</sup>Саратовский государственный технический университет  
410054 Саратов, ул. Политехническая, 77

E-mail: [yunicolight@gmail.com](mailto:yunicolight@gmail.com)

Современные данные свидетельствуют о химически идентичных у различных форм живого сигнальных молекулах, выступающих как факторы межклеточной коммуникации. Примером являются ауторегуляторные факторы микроорганизмов, обладающие функцией аутоstimуляторов автолиза жирнокислотной природы. Эти так называемые факторы  $d_2$  синтезируются микроорганизмами различных таксономических групп, играют немаловажную сигнальную роль, относящуюся к изменению количественного и качественного состояния культуры [1].

Глубинная культура гриба-базидиомицета характеризуется ответными (на имитацию стрессовых условий) биохимическими реакциями культуры в отношении роста и развития гриба. Условия стресса создаются экзогенным соединением фенольной природы - тирозолом (2-(4-гидроксифенил)этан-1-олом), являющимся антиоксидантом для клеток. Признанный перспективным микологический объект для глубинного культивирования с целью получения дополнительного источника белка, биологически активных соединений - симбиотрофный базидиомицет *Lentinula edodes* (шиитаке). В работе использовали штамм *L. Edodes* F-249. Мицелий гриба, поддерживаемый на агаризованном пивном сусле (4 град по шкале Баллинга), служил в качестве дозируемого посевного материала для дальнейшего выращивания на синтетической глюкозо-аспарагиновой среде.

Экстракты мицелия (3-21сут после добавления раствора тирозола к исходной или к растущей 14-суточной культуре *L. edodes*) в *n*-гексане были проанализированы методом хромато-масс-спектрометрии (хроматография - газожидкостная). Во всем диапазоне значений

концентрации (от  $5 \cdot 10^{-7}$  до  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л) в пробах присутствуют пики бис-триметилсилильных эфиров четырех жирных кислот (табл. 1): тетрадекановой, гексадекановой, октадекановой, относящихся к компонентам фактора  $d_2$  автолиза клеток, а также ненасыщенной 9,12-октадекадиеновой.

Таблица 1

**Характеристики основных сигналов масс-спектров триметилсилильных эфиров органических кислот**

Формула	Название	Время удерживания, мин	Значения $m/e$ характерных сигналов в масс-спектре
$C_{13}H_{27}COOSi(CH_3)_3$	Триметилсилильный эфир тетрадекановой кислоты	13.1	300, 285
$C_{15}H_{31}COOSi(CH_3)_3$	Триметилсилильный эфир гексадекановой кислоты	14.4	328, 313
$C_{17}H_{35}COOSi(CH_3)_3$	Триметилсилильный эфир октадекановой кислоты	15.6	356, 341
$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOSi(CH_3)_3$	Триметилсилильный эфир 9,12-октадекадиеновой кислоты	16.35	352, 337

Во всех случаях отмечается повышенное содержание триметилсилильного эфира 9,12-октадекадиеновой кислоты, которое оценено при сравнении площади пиков (рис. 1 и 2), соответствующих эфирам жирных кислот (1 - тетрадекановая, 2 - гексадекановая, 3 - 9,12-октадекадиеновая, 4 - октадекановая кислоты).

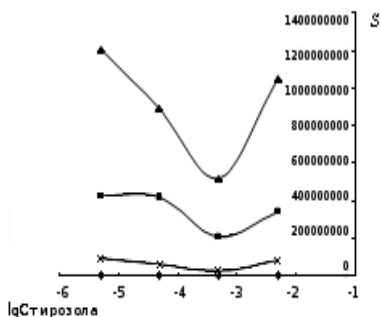


Рис. 1. Зависимость площади сигнала триметилсилильных эфиров жирных кислот от логарифма молярной концентрации тирозола (тирозол добавлен при посеве)

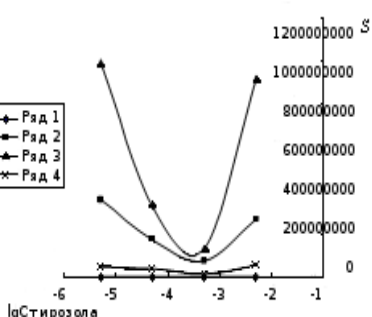


Рис. 2. Зависимость площади сигнала триметилсилильных эфиров жирных кислот от логарифма молярной концентрации тирозола (тирозол добавлен на 14-е сутки выращивания)

Максимальное накопление тирозола (около 30 мкг/мл) наблюдается у 14-суточной культуры штамма. Наблюдается снижение синтеза кислот

в случае добавки тирозола через 14 сут выращивания по сравнению с внесением при посеве, так как культура уже успела накопить достаточную биомассу и более индифферентна к добавке. На рис. 3 представлен масс-спектр тирозола.

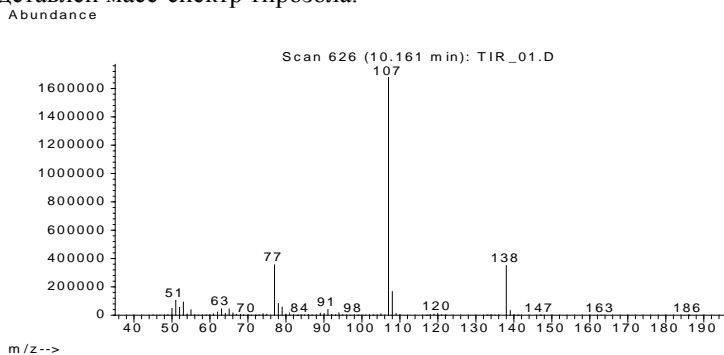


Рис. 3. Масс-спектр тирозола (концентрация  $8.54 \cdot 10^{-3}$  моль/л, время удерживания 10.16 мин)

Известно [2], что по мере развития мицелия снижается ненасыщенность липидов, и на стадии образования плодовых тел отмечается прекращение роста мицелия одновременно с возрастанием количества ненасыщенных жирных кислот. Если увеличение содержания полиненасыщенных жирных кислот служит признаком активизации цитодифференцировки базидиомицета, то налицо проявление свойства тирозола как фактора анабиоза в отношении культуры шиитаке.

Таким образом, с помощью метода хромато-масс-спектрометрии нами определен жирнокислотный состав фактора  $d_2$  автолиза клеток. Изменение состояния культуры, выращенной с добавкой тирозола, в направлении усиления биосинтеза 9,12-октадекадиеновой кислоты свидетельствует о проявлении действия тирозола как фактора анабиоза в отношении грибной культуры шиитаке.

#### Литература

1. Степаненко И.Ю., Мулюкин А.Л., Козлова А.Н., Николаев Ю.А., Эль-Регистан Г.Н. Роль алкилоксибензолов в адаптации *Micrococcus luteus* к температурному шоку // Микробиология. 2005. Т. 74, № 1. С. 26-33.
2. Феофилова Е.П. Царство грибов: гетерогенность физиолого-биохимических свойств и близость к растениям, животным и прокариотам: Обзор // Прикл. биохим. и микробиол. 2001. Т. 37, № 2. С. 141-155.

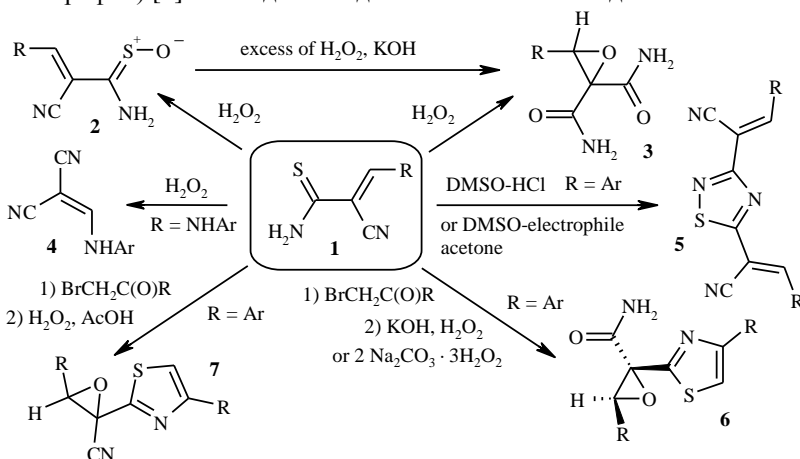


## РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ В РЯДУ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИАНОТИОАЦЕТАМИДА

**Доценко В. В., Кривоколыско С. Г., Литвинов В. П.**

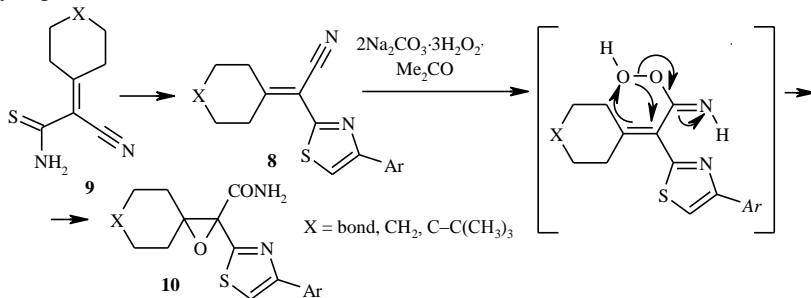
Лаборатория «ХимЭкс», Восточноукраинский национальный университет им. В. Даля, 91034 Луганск, кв. Молодежный, 20А, 7/309  
E-mail: Victor\_Dotsenko@bigmir.net

Цианотиоацетамид и его производные являются удобными субстратами для реакций окисления, благодаря наличию тиоамидной и нитрильной функций. Трансформации этих групп открывают широкие возможности для синтеза новых гетероциклических систем. В качестве модельных объектов для окисления мы выбрали 2-цианотиоакриламиды (**1**), легко получаемые из цианотиоацетамида. Установлено, что окисление тиоамидов **1** ( $R = Ar$ ) перекисью водорода протекает через стадию образования *S*-оксидов **2** и далее дает оксирандиамиды **3** [1] с низкими выходами. В случае  $R = NHAr$  были получены продукты дегидросульфуризации **4**. Напротив, окисление в системе ДМСО-НСl не затрагивает акрилонитрильный фрагмент и приводит к 1,2,4-тиадиазолам **5**. Окислительное алкилирование тиоамидов **1** (DMSO-ацетон-электрофил) [2] также дает тиадиазолы **5** вместо ожидаемых тиазолов.

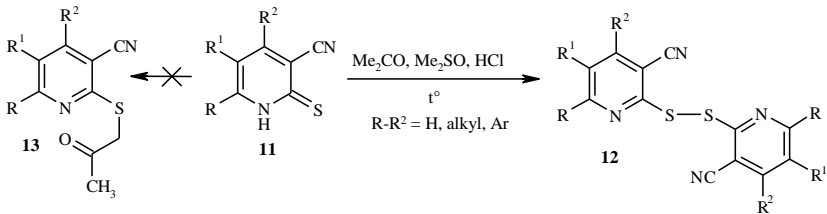


Обработка тиоамидов **1**  $\alpha$ -бромкетонами дает соответствующие тиазолы, которые в условиях реакции Радзишевского ( $H_2O_2$ , KOH) дают эпоксиамиды **6** с выходами 70-90%, причем реакция носит диастереоспецифичный характер [3-4]. Вместо системы  $H_2O_2$ -KOH

можно использовать т.н. перкарбонат натрия  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ , при этом выходы эпоксиамидов **6** возрастают до количественных. Эпоксидирование тиазолилакрлонитрилов надкислотами не затрагивает цианогруппу и приводит к оксиран-2-карбонитрилам **7** с умеренными выходами.



Аналогичным образом, акрилонитрилы **8**, полученные из тиамидов **9** по Ганчу, при окислении перкарбонатом количественно превращаются в спирооксираны **10** [5]. Циклические производные цианотиоацетамида, пиридин-2-тионы **11**, независимо от выбранного окислителя ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , ДМСО-электрофил), в мягких условиях превращаются в дисульфиды **12**. Окислительное алкилирование [2] тиамидов **11** ( $\text{DMSO}/\text{HCl}$ /ацетон) также дает только дисульфиды **12** вместо S-ацетонилпроизводных **13**.



#### Литература

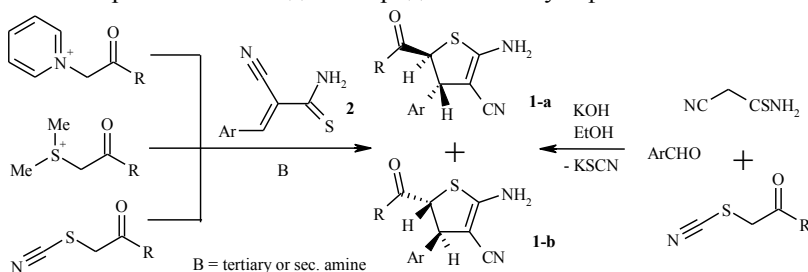
1. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Русанов Э.Б., Гутов А.В., Литвинов В.П. // Изв. РАН, Сер. Хим., 2007, №7, стр. 1417-1419
2. Boga C., Forlani L., Silvestroni Ch., Bonamartini Corradi A., Sgarabotto P. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1999, p.1363-1368
3. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Литвинов В. П., Гутов А. В. // Доклады АН, 2007, Том 412, № 4, с. 494-497
4. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Литвинов В. П. // Изв. РАН, Сер. Хим., 2005, № 10, стр. 2319-2322
5. Victor V. Dotsenko, Sergey G. Krivokolysko & Victor P. Litvinov, The Radziszewski Oxidation of Cycloalkylidene- $\alpha$ -(thiazol-2-yl)acetonitriles: a New Approach Towards Spirooxiranes // J. Heterocycl. Chem., 2010, *in print*

# НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ ТИЕНО[2,3-*d*]ПИРИМИДИНА

Доценко В. В., Кривоколыско С. Г., Литвинов В. П.

Лаборатория «ХимЭкс», Восточнoукраинский национальный университет им. В. Дaля, 91034 Луганск, кв. Молодежный, 20А, 7/309  
E-mail: Victor\_Dotsenko@bigmir.net

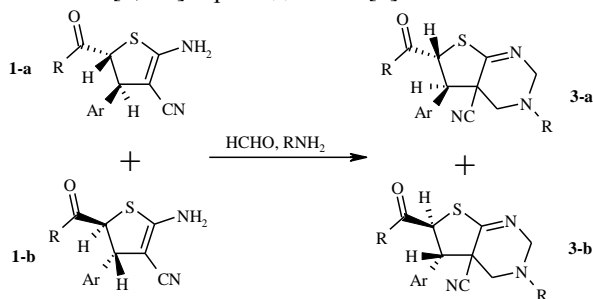
Интерес к производным тиено[2,3-*d*]пиримидина в равной мере обусловлен как доступностью методов построения данной гетероциклической системы, так и интересным профилем биологической активности [1, 2]. Так, недавно среди тиено[2,3-*d*]пиримидинов обнаружены ингибиторы цистеин-протеазы FP2 [3], антагонисты глутаматных рецепторов GluR5 и GluR6 [4], ингибиторы киназы [5] и др. Львиная доля всех методов построения тиено[2,3-*d*]пиримидиновой системы основана на реакциях циклизации 2-амино-3-*R*-карбонилтиофенов, легко доступных по реакции Гевальда [1, 2]. В отличие от тиофенов Гевальда, частично гидрированные тиофены гораздо менее доступны. Мы разработали принципиально новый метод получения производных тиено[2,3-*d*]пиримидина, исходя из доступных *транс*-2-амино-4-арил-5-ароил-4,5-дигидротиофен-3-карбонитрилов (**1**) [6]. Дигидротиофены **1** могут быть получены несколькими способами, в частности стереоселективной реакцией между 3-(гет)арил-2-цианопроп-2-ентиамидами (**2**) и стабилизированными илидами пиридиния или сульфония.



При этом следует учесть, что в случае илидов пиридиния наблюдается зависимость регионарности реакции от температуры, а в случае илидов сульфония выходы целевых дигидротиофенов, как правило, невысоки, реакция сопровождается образованием ряда побочных продуктов, в том числе и

диметилсульфида, что создает определенные препаративные неудобства. Мы показали [6], что тиофены **1** легко образуются из непрелельных тиаомидов **2** и  $\alpha$ -роданокетонов в условиях основного катализа, при этом было обнаружено, что ни данный метод, ни опубликованные ранее – не являются строго диастереоспецифичными и дают соединения **1** в виде смеси двух *транс*-диастереомеров **1-а** и **1-б** в равных соотношениях. Усовершенствованный метод синтеза соединений **2** основан на конденсации роданокетонов, цианотиоацетамида и альдегидов в присутствии сильной щелочи.

Установлено, что дигидротиофены **1** вступают в реакцию Манниха с первичными аминами и формалином с образованием продуктов циклизации – тиено[2,3-*d*]пиримидинов **3** [7].



Тиено[2,3-*d*]пиримидины **3** представляют собой бесцветные кристаллические вещества, растворимые в ацетоне, ДМФА, но малорастворимые в спирте. Синтезирована библиотечка тиено[2,3-*d*]пиримидинов (выходы 50-90%), все полученные соединения охарактеризованы средствами ИК-спектроскопии,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии. В настоящее время изучаются возможности синтеза селенсодержащих аналогов в условиях этой реакции, а также применимость данного способа получения конденсированных пиримидинов к циклическим  $\beta$ -енаминонитрилам.

#### Литература

1. Литвинов В.П. // Изв. РАН, Сер. Хим., 2004, №3, стр. 463-490
2. Хрипак С.М., Сливка М.В., Лендел В.Г. Синтез и свойства тиено[2,3-*d*]пиримидинов. Ужгород, Патент, 2009, 132 с. (на украинском языке).
3. Zhu J., Chen T., Liu J., Ma R., Lu W., Huang J., Li H., Li J., Jiang H. // *Molecules*, 2009, 14, 785-797
4. Briel D., Rybak A., Kronbach C., Unverferth K. // *Pharmazie*, 2008, 63, p. 823-826
5. Barnes D. M., Naight A. R., Hameury T., McLaughlin M. A., Mei J., Tedrow J. S., Dalla Riva Toma J. // *Tetrahedron*, 2006, 62 (49), p. 11311-11319
6. Доценко В. В., Кривоколыско С. Г., Чернега А. Н., Литвинов В. П. // Изв. РАН, Сер. хим., 2007, №7, стр. 1379-1383, и цитируемая там литература.

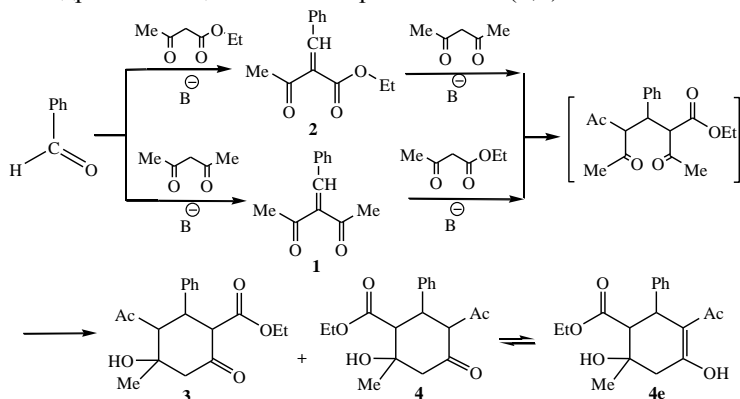
# ИЗУЧЕНИЕ ИЗОМЕРНОГО И ТАУТОМЕРНОГО СОСТАВА ГИДРОКСИОКСОЦИКЛОГЕКСАНКАРБОКСИЛАТОВ.

Субботин В.Е., Зинина Е.А., Щепетова А.Ю., Сорокин В.В., Юрасов Н.Ю.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,  
410012 г. Саратов, Астраханская 83  
E-mail: [evgeniyaaz@rambler.ru](mailto:evgeniyaaz@rambler.ru)

Замещенные циклогексаны - алкил-4-гидрокси-4-метил-6-оксо-2-Аг-циклогексан-1,3-карбоксилаты и 2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метил-3-Аг-циклогексаноны и их реакции достаточно хорошо изучены. Соединения, имеющие одновременно ацетильные и сложноэфирные заместители, представлены в литературе в единичных публикациях, в которых описан только их синтез [1].

Изучение подобных соединений имеет синтетическое значение, т.к. позволяет расширить круг новых гидроксиоксоциклогексанкарбоксилатов и производных на их основе. Нами впервые был осуществлен синтез гидроксиоксоциклогексанкарбоксилатов, содержащих одновременно ацетильные и сложноэфирные группы этил (3,4). Синтез протекал в 2 стадии: получение халконов (1,2) и последующая конденсация Михаэля с образованием ацетилгидроксиоксоциклогексанкарбоксилатов (3,4).

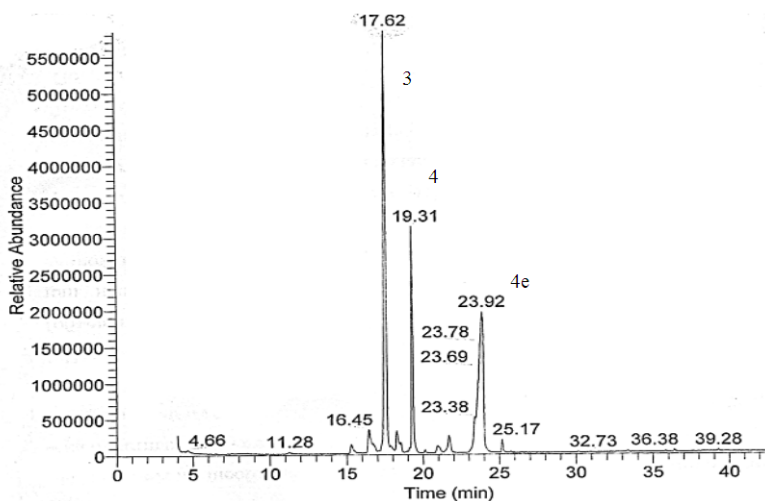


Реакции проводились в условиях основного катализа  
(пиперидин) при эквимольном соотношении

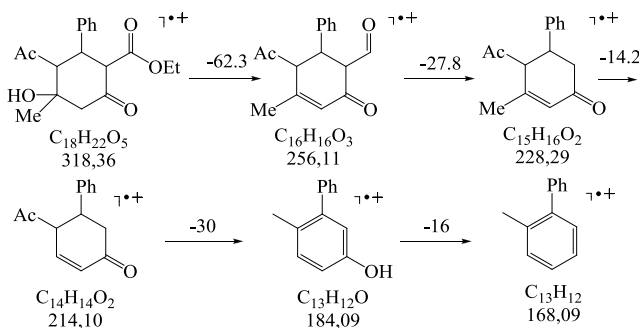
реагирующих веществ. Ранее нами показано, что основным продуктом реакции является гидроксиоксоциклогексанкарбоксилат **3**, строение которого доказано с помощью ИК-, ЯМР<sup>1</sup>H и NOESY 2D ЯМР-спектроскопии [2].

С целью определения иных продуктов конденсации нами с помощью хромато-масс-спектрометрии была исследована смесь, полученная после 7 дней протекания реакции. Использовался хромато-масс-спектрометр Finnigan, Trace DSQ с подвижной фазой гелием 1,2 мл/мин; колонка: Restek Stabilwax, 30 м, толщина фазы 0,25 мкм; температура инжектора 290 °С; энергия электронов: 70 eV; растворитель образца – хлороформ.

На хроматограмме наблюдается присутствие трех пиков, соответствующих изомерным продуктам.



Масс-спектр мажорного изомера **3** с временем удерживания 17,62 мин позволяет предположить следующую схему фрагментации:



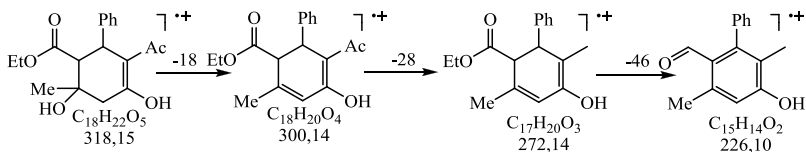
Изомер **3** может быть отделён от смеси путём перекристаллизации [2]. Два других продукта - изомер **4** (время удерживания 19.31 мин) и его енольная форма **4e** (время удерживания 23,92 мин) проявляются на хроматограмме пиками меньшей интенсивности.

Спектр изомера **4** содержит те же сигналы, что и **3**.

Очевидно, перемена места ацетильного и сложноэфирного заместителей не влияет существенным образом на путь фрагментации гидроксиоксоциклогексанона. В спектрах соединений **3,4** отсутствует пик молекулярного иона. В отличие от них спектр **4e** содержит пик молекулярного иона, который в дальнейшем расщепляется по иному пути. Вероятно, это енольная форма **4e**, которая образуется в процессе хроматографирования из изомера **4**, более склонного к енолизации по сравнению с **3**, как и иные



ацетилзамещенные циклогексаноны, имеющие 1,3-  
дикетонный фрагмент [3].



Таким образом, при синтезе

гидроксиоксоциклогексанкарбоксилатов исходя из

халконов **1,2** по данным хромато-масс-спектрометрии

образуется два региоизомера **3** и **4**, из которых минорный

продукт фиксируется как в кетонной **4** так и в енольной

**4e** форме.

#### Литература

1. Емелина Е.Е., Гиндин В.А., Ершов Б.А. // ЖОрХ. 1987. Т.23. Вып.12. 2565-2570.
2. Субботин В.Е. Поликарбонильные соединения циклогексанового и циклогексенового рядов. Синтез, строение и реакции: Дисс.на соиск.уч.степени. к.х.н. Саратов 2009.129
3. Сорокин В.В., Рамазанов А.К., Кривенько А.П. // Изв. Высш. уч. зав. Химия и химическая технология. 2002. Т.45. Вып.6. С.129-132.

**α, β-ДИБРОМ-β-НИТРОАКРИЛАТЫ В РЕАКЦИЯХ  
С ЗАМЕЩЕННЫМИ ГИДРАЗИНА**

**Коваленко К.С., Шевченко А.Д., Макаренко С.В., Трухин Е.В.**

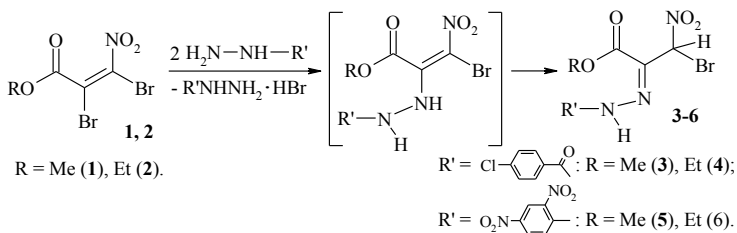
**ГОУ ВПО «Российский государственный  
педагогический университет им. А.И. Герцена»**

**191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48**

**E-mail: [kohrgpu@yandex.ru](mailto:kohrgpu@yandex.ru)**

Дигалогеннитроэтенy как представители широко изучаемого класса галогеннитроалкенов являются активными субстратами в реакциях  $S_NVin$  и открывают путь к синтезу полизамещенных непредельных нитросоединений [1]. Впервые синтезированные нами α,β-дибром-β-нитроакрилаты [2] оказались довольно реакционноспособными соединениями, легко вступающими во взаимодействие с нуклеофильными реагентами [3].

Исследование поведения дибромнитроакрилатов (**1**, **2**) в реакциях с замещенными гидразина показало, что их взаимодействие с *n*-хлорбензоилгидразином протекает при комнатной температуре в растворе абс. бензола в течение 2 ч, а с 2,4-динитрофенилгидразином процесс требует более жестких условий (кипячение в абс. бензоле в течение 7 ч), при этом реакции завершаются выделением слабоокрашенных (**3**, **4**) или оранжевых (**5**, **6**) кристаллических продуктов – гидразонов эфиров α-кето-β-бром-β-нитропропионовой кислоты (гидразонов производных пировиноградной кислоты) с выходами до 87%.

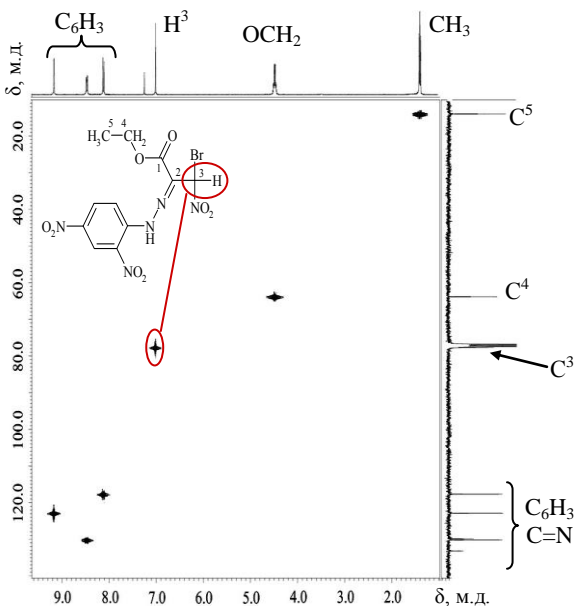


Вероятно, процесс протекает через стадию образования продуктов нуклеофильного винильного замещения – α-гидразино-β-бром-β-нитроакрилатов, которые, претерпевая енамин-иминное таутомерное превращение, образуют конечные гидразоны.

Строение соединений (3-6) установлено на основании данных ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и ИК спектроскопии, при этом убедительным подтверждением наличия в их молекулах бромнитрометильной группы явились результаты двумерной ЯМР спектроскопии (НМҚС и НМВС).

Так, данные НМҚС эксперимента (см. рис.) для всего ряда веществ, показали наличие кросс-пика между синглетом при 6.95-7.03 м.д. в спектре ПМР и сигналом при 77.43-78.16 м.д. в спектре ЯМР <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}, свидетельствующего о присутствии в молекуле метинового протона фрагмента СНВrNO<sub>2</sub>.

Данные НМВС эксперимента позволили сделать однозначное отнесение всех сигналов в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}, в том числе, и полностью замещенных атомов углерода.



**Рис.** Спектр НМҚС эксперимента 2,4-динитрофенилгидразона (6).

Например, в спектре бензоилгидразона (**4**) атомам углерода группы C=N и амидного карбонила можно приписать слабые уширенные сигналы при 131.65 и 163.38 м.д., соответственно, а атому углерода сложноэфирного карбонила – сигнал при 160.09 м.д.

Наличие в ИК спектрах этих веществ полосы поглощения несопряженной нитрогруппы ( $\nu_{as}$  1573-1584 и  $\nu_s$  1338-1346  $\text{cm}^{-1}$ ) также подтверждает принятую структуру.

#### Литература

1. Perekalin V.V., Lipina E.S., Berestovitskaya V.M., Efremov D.A. Nitroalkenes. Conjugated Nitrocompounds. N.-Y.: J.Wiley and Sons. 1994. 256 p.
2. Макаренко С.В., Коваленко К.С., Криволапов Д.Б., Литвинов И.А., Берестовицкая В.М. // Изв. АН. Сер. хим. 2009. № 10. С. 1977.
3. Коваленко К.С., Макаренко С.В., Алтухов К.В., Берестовицкая В.М. // ЖОХ. 2010. Т. 80. № 1. С. 163.

## СИНТЕТИЧЕСКИЕ МОДИФИКАЦИИ ПРЕПАРАТА «ИЗОДИБУТ»

Кривовяз А.А., Сливка М.В., Лендел В.Г.

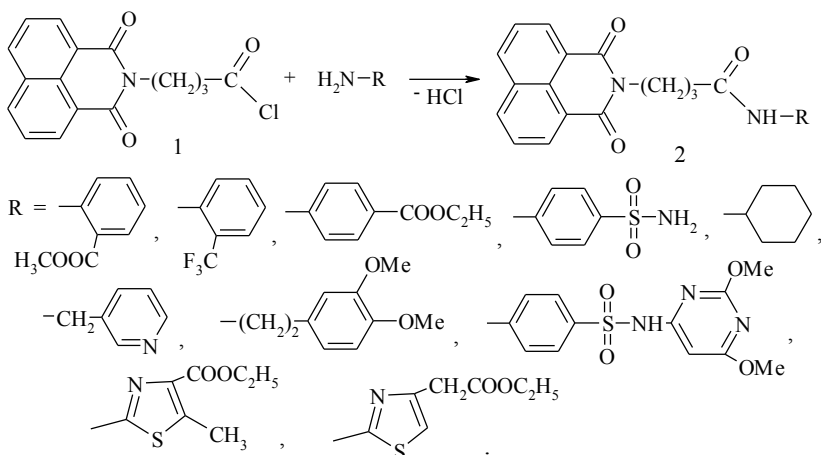
Ужгородский национальный университет

88000, г. Ужгород, ул. Пидгирна, 46

E-mail: [1977andr13@mail.ru](mailto:1977andr13@mail.ru)

Известно, что органические соединения, содержащие в своем составе амидные фрагменты, проявляют активность к ряду микроорганизмов [1, 2]. В качестве базовой гетероциклической структуры была выбрана система 4-(1,3-диоксо-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*de*]изохинолин-2-ил)масляная кислота более известная как «Изодибут» - препарат для профилактики осложнений диабета, в которых она выступает ингибитором биологических процессов [3], - производные которой также проявляют широкий спектр биологической активности [4, 5].

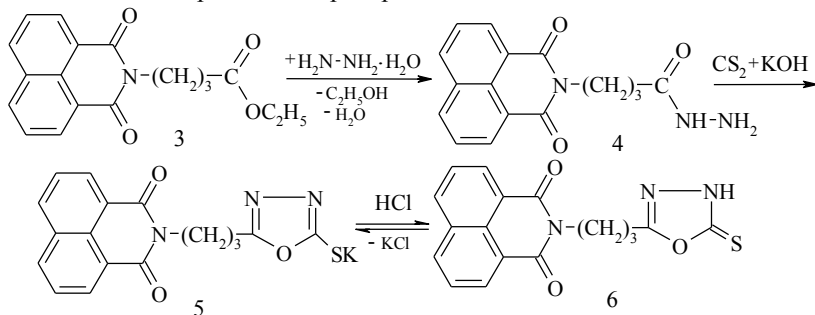
Для работы был получен хлорангидрид **1** и на его основе были проведены дальнейшие синтезы амидных производных **2**. В качестве заместителей были использованы некоторые сульфамидные препараты (стрептоцид и сульфодиметоксин). Конечные продукты **2** устойчивы на воздухе и были выделены с высокими выходами (70-85%).



Все полученные нами вещества были идентифицированы ЯМР  $^1\text{H}$  спектрами, в которых протон амидной группы проявляется в области 9.54-12.34 м.д.

Обработкой эфира **3** гидразином гидратом, в среде этанола, был получен соответствующий гидразид **4**. При дальнейшем действии на него сероуглеродом в щелочной среде была получена калиевая соль 1,3,4-оксадиазола **5** с выходом 62%. Кроме того, из реакционного раствора, после прибавления соляной кислоты, было выделено основание **6**.

Соединения **3-6** индивидуально выделены и их состав был установлен элементным анализом (на N), а строение - ЯМР  $^1\text{H}$  спектрами. Приемлемые выходы конечных продуктов позволяют использовать эти реакции в препаративных целях.



Таким образом, нами показана возможность синтеза гетероциклической системы 1,3,4-оксодиазола с «изодибутным хвостом» в качестве заместителя, которая успешно может быть использовано для создания комбинаторной библиотеки.

Также проведено компьютерное прогнозирование возможной биологической активности полученных продуктов с помощью программы PASS; выявлены соединения-лидеры.

#### Литература

1. El-Sherief H.A., Mahmoud A.M., Abdel-Rahman A.E. El-Naggar G.M. // J. Indian Chem. Soc. – Vol. LX. – 1983. – P. 58-60.
2. Mahmoud A.M., El-Ezbawy S.R., Abdel-Wahab A.A., El-Sherief H.A. // Acta Pharm. Jugosl. – Vol. 32. – 1982. – P. 45-51.
3. А.с. 1214666, МКИ<sup>2</sup> C07D 221/14, А 61 К 31/47 //Открытия. Изобретения. – 1986. - №8.
4. Ю.Л. Зборовский, М.В. Сливка, С.М. Хрипак, В.И. Станинец, Н.В. Дубанич. // ФАР. – В 2 (30). – 2000. – P. 19-22.
5. Jursic Branko S., Patel Paresh K. // Tetrahedron. – Vol. 61. – 2005. – № 4. – P. – 919-926.

## РАЗРАБОТКА СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОДХОДА К АЗОТ- И СЕРУСОДЕРЖАЩИМ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЯМ ТЕРПЕНОВОГО РЯДА.

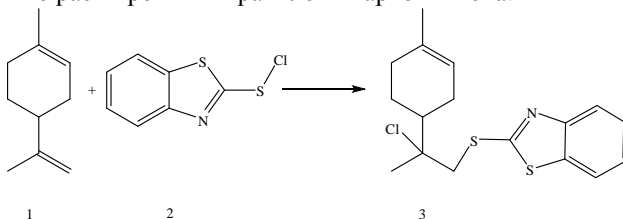
**Кузнецов И.В., Никитина Л.Е., Старцева В.А.,  
Стрельник И.Д.**

Сульфенилхлорирование является удобным и широко используемым методом модификации непредельных соединений [1,2]. В случае, когда в качестве реагента используются гетероциклические соединения, продукты реакции могут обладать различной биологической активностью, поскольку известно, что некоторые гетероциклические соединения являются лекарственными препаратами.

С другой стороны, природные являются биологически активными соединениями. В связи с этим нам представилось интересным осуществить сульфенилхлорирование монотерпеноидов с целью получения новых потенциально биологически активных соединений.

Нами была проведена реакция лимонена (1) с 2-бензотиазолсульфенилхлоридом (2), которая проводилась при комнатной температуре в среде хлористого метилена. Контроль за ходом реакции осуществлялся методом тонкослойной хроматографии. Продукт выделен методом колоночной хроматографии на силикагеле.

Установлено, что реакция протекает с образованием продукта присоединения по экзоциклической двойной связи лимонена(1) в соответствии с расширенным правилом Марковникова.



Исходный бензотиазолсульфенилхлорид (2) получали непосредственно перед реакцией взаимодействием соответствующего дисульфида с сульфурилхлоридом. Структура продукта была установлена на основании данных ЯМР  $^{13}\text{C}$ -DEPT, ЯМР  $^1\text{H}$  и хромато-масс спектров.

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  продукта (3) сохраняется сигнал эндоциклической двойной связи в виде уширенного синглета в области



5.38 м.д., что свидетельствует о протекании реакции по экзоциклической двойной связи лимонена (1). Имеются сигналы двух метильных групп (1.65 м.д.; 1.70 м.д.), сигналы семи протонов циклогексенового фрагмента в области 1.40-2.30 м.д., сигналы четырех протонов тиазольного фрагмента (7.29 м.д., 7.44 м.д., 7.75 м.д., 7.86 м.д.). Протоны фрагмента  $-S-CH_2-$  магнитно неэквивалентны и «чувствуют» влияние метинового протона при C-4, в результате чего в спектре они представлены в виде АВХ-системы, что соответствует литературным данным для такого типа соединений [3].

По данной аналогичной методике были проведены реакции лимонена (1) с 3-карбоксит-2-пиридилсульфенилхлоридом а также  $\beta$ -пинена с этими сульфенилхлоридами. Продукты реакций в дальнейшем будут протестированы на противогрибковую и противовоспалительную активность.

#### Литература

1. Браун Д. Спектроскопия органических веществ: пер. с англ. / Д. Браун, А. Флорд, М. Сейнсбери. - М.: Мир, 1992. - С.79-102.

## СОЛЯНОКИСЛЫЙ ГИДРОКСИЛАМИН В ПРЕВРАЩЕНИЯХ ПЕРЕКИСНЫХ ПРОДУКТОВ ОЗОНОЛИЗА ОЛЕФИНОВ В МЕТАНОЛЕ

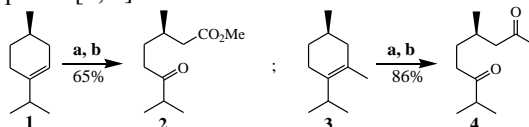
**Легостаева Ю.В., Насибуллина Г.В.**

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН  
450054, г. Уфа, просп. Октября, 71  
E-mail: [insect@anrb.ru](mailto:insect@anrb.ru)

Представлены результаты исследования превращений перекисных продуктов озонлиза три- тетразамещенных олефинов в метаноле под действием солянокислого гидроксиламина.

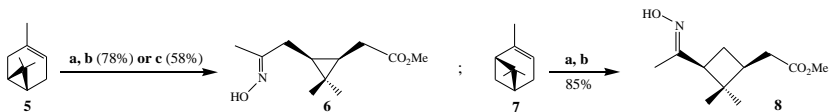
Использование солянокислого гидроксиламина для превращения перекисных продуктов озонлиза олефиновых соединений ограничено лишь несколькими примерами, причем все они проведены в растворе метанола и, в зависимости от природы субстратов, отмечено образование альдегидов [1], альдоксима [2] и сложного эфира [3]:

Обработка перекисных продуктов озонлиза ментена (**1**) и 3-метилментена (**3**) показала пониженную реакционную способность кетогруппы в сравнении с альдегидной функцией по отношению к солянокислому гидроксиламину. Эти циклоолефины с высокими выходами и селективностью были превращены в кетозфир (**2**) и дикетон (**4**), параметры ИК и ЯМР спектров которых практически идентичны полученным ранее [4, 5].



a)  $O_3$ / MeOH,  $0^\circ C$ ; b)  $NH_2OH \cdot HCl$  (3.5 eq),  $\Delta$ .

Однако при использовании этого реагента для перекисных продуктов озонлиза циклоолефинов более сложного строения –  $\Delta^3$ -карена (**5**) и (+)- $\alpha$ -пинена (**7**) – как при комнатной температуре (60 ч), так и при кипячении (5 ч) были получены оксимозэфиры (**6**) и (**8**). Выдерживание реакционной смеси при комнатной температуре позволяет увеличить выход оксимозэфира, так как ее кипячение приводит к частичному осмолению продукта реакции.



a)  $O_3$ / MeOH,  $-5^\circ C$ ; b)  $NH_2OH \cdot HCl$  (3.5 eq),  $0^\circ C \rightarrow rt$ ; c)  $NH_2OH \cdot HCl$  (3.5 eq),  $\Delta$ .

Структуры соединений (6) и (8) установлены методами спектроскопии ЯМР: наличие синглетных сигналов (157.82 и 157.12 м.д.) и сильнополюсных кватетов (12.88 и 14.26 м.д.) в углеродных спектрах указывает на образование оксимных групп с *транс*-конфигурацией двойных связей [6].

### Экспериментальная часть

#### Общая методика озонлиза олефинов (1) и (3).

Через раствор 10.0 ммоль олефина в 50 мл абс. MeOH при  $0^\circ C$  барботировали озono-кислородную смесь из расчета 1 моль  $O_3$  на 1 моль двойной связи. Реакционную смесь продували аргоном, затем при перемешивании прибавляли при  $0^\circ C$  за 0.5 ч 2.4 г (35.0 ммоль)  $NH_2OH \cdot HCl$  на одну двойную связь. Реакционную смесь кипятили до исчезновения перекисей (10 ч). Затем упаривали MeOH, разбавляли  $CH_2Cl_2$ , промывали  $H_2O$ , органический слой сушили  $Na_2SO_4$  и упаривали.

**Озонолиз (1*R*)-*p*-ментена (1).** Из 3-ментена (1) получили после хроматографирования [ $SiO_2$ , ПЭ–МТБЭ, 50:1,  $R_f$  0.34] 1.30 г (65%) метилового эфира 5*R*,7-диметил-6-оксооктановой кислоты (2),  $[\alpha]_D^{23} +9.50^\circ$  (с 5.27;  $CHCl_3$ ). Параметры ИК и ЯМР спектров соединения (2) практически идентичны полученным ранее [4].

**Озонолиз (1*R*)-3-метил-*p*-ментена (3).** Из 3-метилментена (3) получили 1.59 г (86%) 4*R*,8-диметил-2,7-нонандиона (4). Параметры ИК и ЯМР спектров соединения (4) практически идентичны полученным ранее [5]

**Метил{(1*R*,3*S*)-3-[(2*E*)-2-(гидроксиимино)пропил]-2,2-диметилциклопропил}ацетат (6).** Через раствор 2.00 г (14.7 ммоль)  $\Delta^3$ -карена (5) в 50 мл абс. MeOH при  $-5^\circ C$  барботировали озono-кислородную смесь до поглощения 14.7 ммоль озона. Реакционную смесь продували аргоном, добавляли ( $-5^\circ C$ ) 3.58 г (51.5 ммоль)  $NH_2OH \cdot HCl$ , размешивали при комнатной температуре 60 ч. Реакционную смесь упаривали, остаток растворяли в  $CH_2Cl_2$  (100 мл), промывали  $H_2O$  (4 x 25 мл), сушили  $MgSO_4$  и упаривали. Остаток хроматографировали [ $SiO_2$ , ПЭ–МТБЭ, 5:1,  $R_f$  0.29] и получили 2.40 г (78%) кетоксима (6),  $[\alpha]_D^{23} -0.3^\circ$  (с 0.49;  $CH_2Cl_2$ ). ИК спектр (КВг,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1610 (C=N), 1735 ( $CO_2Me$ ), 3275 (OH). Спектр ПМР ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 0.78 (ддд, 1H, H-1,  $^3J=9.1$ , 7.2, 1.8); 0.93 (ддд, 1H, H-3,  $^3J=9.1$ , 7.7, 2.2); 1.09, 0.94 (оба с, 6H, 2 $CH_3$ ); 1.89 (с, 3H,  $CH_3$ ); 2.21 (дд, 1H, H'-4,  $^2J=-13.3$ ,  $^3J=7.3$ ); 2.30 (дд, 1H,

CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, Н", <sup>2</sup>J= -15.7, <sup>3</sup>J=6.0); 2.32 (дд, 1Н, Н"-4, <sup>2</sup>J=-13.3, <sup>3</sup>J=5.2); 2.48 (дд, 1Н, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, Н', <sup>2</sup>J=-15.7, <sup>3</sup>J=7.1); 3.70 (с, 3Н, OCH<sub>3</sub>); 8.0 (уш. с, 1Н, NOH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, (δ, м.д., <sup>1</sup>J (<sup>13</sup>С-<sup>1</sup>Н), Гц, CDCl<sub>3</sub>): 12.88 (к, CH<sub>2</sub>C(NO<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>); 17.04 (с, С-3); 14.49, 28.21 (оба к, 2CH<sub>3</sub>); 21.54 (д, С-2, J=161.2); 22.51 (д, С-1, J=161.4); 29.34 (т, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J=127.7); 30.55 (т, CH<sub>2</sub>C(NO<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>, J=126.3); 51.50 (к, OCH<sub>3</sub>); 157.82 (с, CH<sub>2</sub>C(NO<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>); 173.85 (с, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**Метил  $\{(1S,3S)\text{-}3\text{-}[(1E)\text{-}N\text{-}гидроксиэтанамидоил]\text{-}2,2\text{-}диметилциклобутил\}$ ацетат (8).** Через раствор 2.00 г (14.7 ммоль) (+)- $\alpha$ -пинена (7) ( $[\alpha]_D^{20} +34.1^\circ$ ) в 50 мл абс. MeOH при -5°C барботировали озон-кислородную смесь до поглощения 14.7 ммоль озона и далее обрабатывали, как описано для соединения (6). После хроматографирования [SiO<sub>2</sub>, ПЭ-МТБЭ, 5:1, R<sub>f</sub> 0.33] получили 2.62 г (85%) оксимэфира (8),  $[\alpha]_D^{23} +1.1^\circ$  (с 2.42; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). ИК спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 1610 (C=N), 1734 (CO<sub>2</sub>Me), 3309 (OH). Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д., J/Гц): 1.21, 0.85 (оба с, 6Н, 2CH<sub>3</sub>); 1.79 (с, 3Н, CH<sub>3</sub>); 1.84 (дд, 1Н, Н'-4, <sup>2</sup>J=-10.2, <sup>3</sup>J=10.5); 2.03 (дд, 1Н, Н"-4, <sup>2</sup>J= -10.2, <sup>3</sup>J=7.3); 2.20-2.37 (м, 3Н, Н-1, CH<sub>2</sub>); 2.60 (дд, 1Н, Н-3, <sup>3</sup>J=10.5, 7.3); 3.64 (с, 3Н, OCH<sub>3</sub>); 8.3 (уш. с, 1Н, NOH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, (δ, м. д., <sup>1</sup>J (<sup>13</sup>С-<sup>1</sup>Н), Гц, CDCl<sub>3</sub>): 14.26 (к, CH<sub>2</sub>C(NO<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>); 16.75, 29.89 (оба к, 2CH<sub>3</sub>); 24.55 (т, С-4, J=135.5); 34.62 (т, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 38.06 (д, С-1, J=134.1); 42.49 (с, С-2); 47.91 (д, С-3, J=133.0); 51.25 (к, OCH<sub>3</sub>); 157.12 (с, CH<sub>2</sub>C(NO<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>); 173.19 (с, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00831-а), а также гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых – докторов наук (грант № МД-3852.2009.3).

#### Литература

1. Мустафин А.Г., Дьяченко Д.И., Гатауллин Р.Р., Ишмуратов Г.Ю., Харисов Р.Я., Абдрахманов И.Б., Толстиков Г.А. // Изв. АН. Сер. хим. – 2003. – № 4. – С. 937-940.
2. Одиноков В.Н., Ишмуратов Г.Ю., Куковинец О.С., Харисов Р.Я., Ложкина Е.А., Мустафин А.Г., Абдрахманов И.Б., Толстиков Г.А. // Ж. орган. химии. – 1998. – Т. 34, вып. 2. – С. 229-231.
3. Гатауллин Р.Р. Направленная внутримолекулярная циклизация орто-алкениланилинов: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Уфа, 2004. – 48 с.
4. Одиноков В.Н., Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Сафиуллин Р.Л., Волгарев А.Н., Комиссаров В.Д., Муслухов Р.Р., Толстиков Г.А. // Доклады АН. Сер. хим. – 1992. – Т. 326, № 5. – С. 842.
5. Ишмуратов Г.Ю., Яковлева М.П., Зарипова Г.В., Муслухов Р.Р., Боцман Л.П., Толстиков Г.А. // Химия природ. соедин. – 2004. – № 6. – С. 451-453.
6. Clerk P.S.S. Spectra data for structure determination of organic compounds. – N.-Y.: Springer-Verlag, 1983. – 265 p.

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ КОМПОНЕНТОВ АНТИОКСИДАНТНОЙ СИСТЕМЫ ДВУСТВОРЧАТЫХ МОЛЛЮСКОВ СЕМЕЙСТВА *UNIONIDAE*

**Минакова В.В., Карнаухова И.В.**

Оренбургский государственный педагогический университет  
460000, г. Оренбург, ул. Советская, 19  
E-mail: minakova@mail.ru

Двустворчатые моллюски - особая группа гидробионтов, которые в биоцинозе выполняют роль фильтраторов. Пропуская через свой организм значительные объемы воды, они задерживают взвешенные частицы, микроводоросли и другие микроорганизмы, которые, в основном, являются основой их пищевого рациона.

Адаптация моллюсков в гидробиоцинозе обуславливается многими факторами, в том числе продукцией и уровнем активности различных ферментов. Моллюски обладают обширным набором ферментов, среди которых можно выделить ферменты основного обмена и защитные ферменты.

Набор ферментов основного обмена у моллюсков практически совпадает с таковым у других позвоночных животных, это ферменты гликолиза, например пируваткиназа, лактатдегидрогеназа и ферменты цикла Кребса малатдегидрогеназа, сукценатдегидрогеназа, а также аминотрансферазы - АлАт и АсАт. Среди защитных ферментов особую роль играет антиоксидантный ферментный комплекс.

В условиях загрязнения окружающей среды возрастает токсическая нагрузка на организм гидробионтов, что приводит к развитию окислительного стресса, устойчивость к которому зависит от уровня активности антиоксидантных ферментов – супероксиддисмутазы (СОД), каталазы и глутатионпероксидазы (ГПО), обезвреживающих токсические формы кислорода.

Действие антиоксидантного ферментного комплекса теснейшим образом связано с неферментной антиоксидантной системой, включающей аскорбиновую кислоту, токоферол, каротиноиды. Последние вовлекаются в различные защитные механизмы и благодаря наличию сопряженных двойных связей, могут связывать синглетный кислород и ингибируют образование свободных радикалов, предупреждая их негативное действие на организм.

В экологической биохимии изменение концентрации каротиноидов, изменение активности ферментов в гидробионтах рассматривают как один из молекулярных механизмов адаптации организма к действию негативных факторов окружающей сред.

В связи с выше изложенным, представлялось актуальным провести сравнительное исследование активности важнейшего антиоксидантного фермента супероксиддисмутазы и содержания каротиноидов в тканях пресноводных двустворчатых моллюсков семейства *Unionidae* - *Unio pictorum* и *Anodonta cygnea*.

Моллюсков одного возраста отбирали из гидробиоцинозов реки Урал в период с июня по август 2009 года, препарировали по тканям (жабры, мантия, тело) и гомогенизировали в 0,1 М фосфатном буфере pH=6,2. В работе использовали полученные гомогенаты, которые предварительно центрифугировали.

Активность СОД определяли в надосадочной жидкости по реакции торможения аутоокисления адреналина в адренохром в щелочной среде (pH=10,5). За единицу активности принимали торможение аутоокисления в опыте по сравнению с контролем на 50%. (ссылка). Во всех пробах определяли содержание белка спектрофотометрически и рассчитывали удельную активность фермента на мг белка в пробе. Количество каротиноидов и их состав определяли по методу В.Н. Карнаухова.

Из полученных результатов видно, что активность СОД была выше во всех тканях моллюсков вида *U. pictorum*. Следует заметить, что наибольшее значение удельной активности исследуемого фермента регистрировалось в гомогенатах жаберной ткани обоих видов (рис.1).

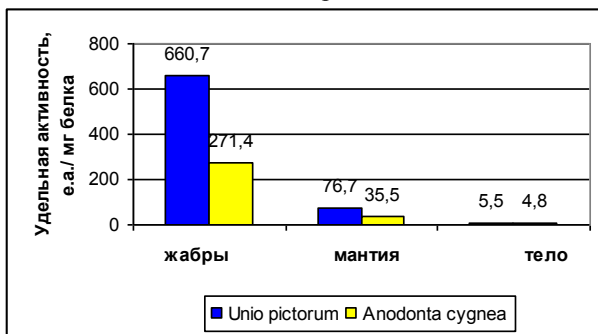


Рис.1. Исследование активности СОД в тканях моллюсков семейства *Unionidae*.

Подобная закономерность была обнаружена при исследовании каротиноидов (рис. 2).

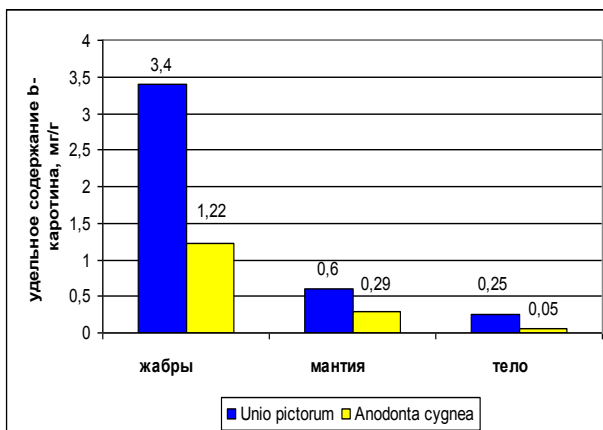


Рис.2. Удельное содержание каротиноидов в тканях моллюсков семейства *Unionidae*.

При сравнительном анализе была обнаружена прямая взаимосвязь между активностью СОД и содержанием каротиноидов в тканях унионид (рис.3). Максимальные значения обоих показателей характерны для жаберной ткани.

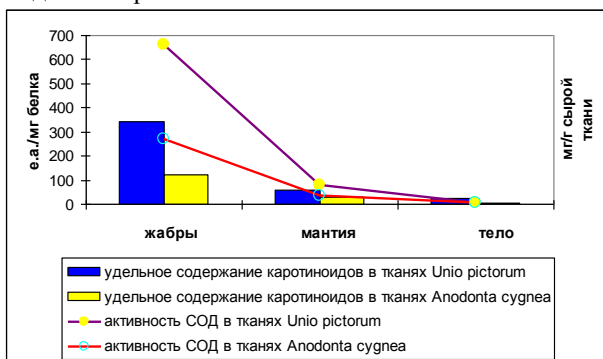


Рис.3. Сравнительное исследование удельного содержания каротиноидов и активности СОД.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать следующие выводы:

1. У моллюсков семейства *Unionidae* существуют межвидовые различия в продукции супероксидсмутазы, а также в содержании каротиноидов;
2. Жабры моллюсков содержат наибольшее количество каротиноидов и характеризуются наиболее высокими значениями удельной активности СОД, что видимо, связано с особой фильтрационной функцией двустворок в гидробиоцинозе.

**СИНТЕЗ СИММЕТРИЧНЫХ ОПТИЧЕСКИ ЧИСТЫХ  
МАКРОГЕТЕРОЦИКЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ  
СЛОЖНОЭФИРНЫЕ, АЗИННЫЙ ИЛИ ГИДРАЗИДНЫЕ  
ФРАГМЕНТЫ ИЗ L-МЕНТОЛА**

**Мингалеева Г.Р., Шаханова О.О.**

Институт органической химии Уфимского научного  
центра РАН

450054, г. Уфа, проспект Октября, 71

E-mail: [insect@anrb.ru](mailto:insect@anrb.ru)

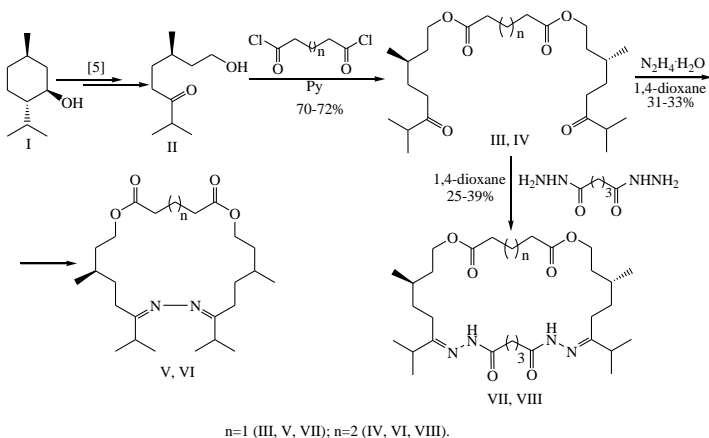
*Исходя из l-ментола разработан синтез оптически чистых метил- и изопропилразветвленных 21-, 22-, 28- и 29-членных азинодиэфиров и диэфиродигидразидов на основе [2+1]-конденсации (6R)-8-гидрокси-2,6-диметилоктан-3-она с хлорангидридами глутаровой и адипиновой кислот и [1+1]-взаимодействии промежуточных дикетодиэфиров с гидразингидратом или дигидразидом глутаровой кислоты.*

Полифункциональные макрогетероциклы находят широкое применение в качестве катализаторов межфазного переноса, экстрагентов, аналитических реагентов и материалов при создании ион-селективных электродов, изучении механизмов действия и создании кардио- и психотропных средств, при разработке антимикробных, противопаразитарных, противоопухолевых препаратов и т.д. [1-4]. Поэтому разработка методов получения такого рода веществ актуальна для развития современной химической науки и фармакологии.

В данном сообщении представлен эффективный путь синтеза оптически чистых метил- и изопропилразветвленных 21- (V), 22- (VI), 28- (VII) и 29- (VIII) –членных макролидов симметричного строения с потенциально комплексобразующими свойствами и биологической активностью, содержащих сложноэфирные, азинный или гидразидные функциональные группы. Схема синтеза основана на [2+1]-конденсации гидроксикетона (II), доступного в 3 стадии из природного l-ментола (III) [5], с полными хлорангидридами глутаровой и адипиновой кислот.



Циклизация выполнена [1+1]-конденсацией ключевых дикетодиэфиров (III, IV) с гидразингидратом или дигидразидом глутаровой кислоты в диоксане при комнатной температуре в условиях высокого разбавления. Последующая последовательная обработка продуктов реакции хлористым метиленом и гексаном, взятых в соотношении 1:10, позволяет выделить с удовлетворительными (25-39%) выходами макролиды с азинным (V, VI) и гидразидными (VII, VIII) фрагментами.



Индивидуальность и строение полученных соединений (V-VIII) установлены методами ВЭЖХ, данными ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии и масс-спектрометрии.

В ИК-спектрах продуктов реакции (V-VIII) отсутствуют полосы поглощения [ $1712\text{ см}^{-1}$  – в (III) и  $1710\text{ см}^{-1}$  – в (IV)], характеристичные для keto-функций ключевых дикетодиэфиров (III, IV). Регистрирование в ИК-спектрах соединений (V, VI) сигналов в области  $1695\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}$ ), а в спектрах (VII, VIII) – полос в области  $1647\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}$ ),  $1660\text{--}1670\text{ см}^{-1}$  ( $\text{CONH}$ ) и  $3126\text{--}3420$  ( $\text{NH}$ ), доказывает образование макроциклов с азинными и гидразидными группами.

Анализ спектров ЯМР соединений (V-VIII) проводили сравнением с таковыми исходных соединений: дикетодиэфиров (III, IV) и гидразида глутаровой кислоты. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  продуктов реакции (V-VIII) отсутствуют сигналы карбонильных атомов углерода исходных соединений (III, IV) [ $214.52$  м.д. – в (III) и  $213.99$  м.д. – в (IV)]. Кроме того, в протонных спектрах макроциклов (VII, VIII) отсутствует сигнал [ $4.90$  м.д.] гидразинного ( $\text{NH}_2\text{NH}$ ) остатка. Эти факты указывают на то,

что полученные соединения не являются линейными продуктами замещения.

В углеродном спектре соединений (V, VI), кроме сигнала атома углерода сложноэфирной группы [172.82 м.д., – в (V) и 173.17 м.д. – в (VI)] присутствуют соответствующий группе C=N синглетный сигнал [168.89 м.д. – в (V) и 168.87 м.д. – в (VI)], что указывает на образование макроцикла с азинной группой в цикле.

Аналогично (V, VI), в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений (VII, VIII) кроме сигналов атома углерода сложноэфирных групп [172.87 м.д. – в (VII) и 173.07 м.д. – в (VIII)] и смещенных по сравнению с исходными дигидразидами [171.89 м.д.] сигналов атомов углерода групп NH-C=O [175.48 м.д. – в (VII) и (VIII)], присутствуют синглетные сигналы группы C=N [158.50 м.д. – в (VII) и 158.69 м.д. – в (VIII)]. В спектрах ПМР макроциклов (VII, VIII) имеются слабopольные сигналы [8.38 м.д. – в (VII) и 8.60 м.д. – в (VIII)], величины химических сдвигов и интегральные интенсивности которых соответствуют двум протонам NHC=O групп макроциклов.

В углеродных спектрах макроциклов (VII, VIII) сигналы атомов углерода NHC=O фрагментов заметно уширены по сравнению с сигналами соответствующих атомов углерода в исходном дигидразиде глутаровой кислоты, что, вероятно, связано с таутомерными переходами в макроциклах. Все эти спектральные данные указывают на образование макроциклов (VII, VIII), что дополнительно подтверждается данными масс-спектров. Соединения (V-VIII) были изучены в условия химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД, АРСИ) с регистрацией положительных и отрицательных ионов (20 эВ). Способность к протонированию и сольватизации с водой хорошо известные факты в химии амидов и гидразидов [6], чем и было обусловлено обращение к методике ХИАД. В результате масс-спектрометрического исследования соединений (III-VIII) были зарегистрированы весьма интенсивные пики протонированных  $\text{MH}^+$  и депротонированных  $(\text{M-H})^-$  ионов, а также их ионные ассоциаты с 1÷3 молекулами воды, что можно считать доказательством существования соединений с соответствующими молекулярными массами.

#### Литература

1. Богатский А.В. Мезо-макрогетероциклы (Избранные труды), Киев: Наук. Думка. 1986, 204 с.
2. Стробыкина И. Ю., Гарифуллин Б. Ф., Ковыляева Г. И., Катаев В. Е., Мусин Р. З. Журн. общ. химии. 2007, 77, 1277.
3. Одинокое В. Н., Ишмуратов Г. Ю., Вахидов Р. Р. Химия природ. соедин. 1995, 524.

4. Страчунский Л. С., Козлов С. Н. Макролиды в современной клинической практике. Смоленск: Русич. 1998, 304 с.
5. Г.Ю. Ишмуратов, М.П. Яковлева, В.А. Выдрин, Э.Ф. Хасанова, Р.Р. Муслугов, Н.М. Ишмуратова, Г. А. Толстикова. Химия растительного сырья. 2007, 3, 23.
6. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. Т.4 (Пер.с англ.) М.: Химия. 1983, 438.

## **МОНОМЕРНЫЕ И ДИМЕРНЫЕ ПИРИМИДИНОФАНЫ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**

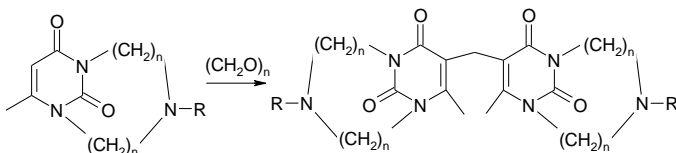
**Николаев А.Е., Крылова Е.С., Сайфина Л.Ф., Шарафутдинова Д.Р.,  
Семенов В.Э., Резник В.С.**

Учреждение РАН Институт органической и физической химии  
им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН  
420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8  
E-mail: [aenikolaev@iopc.ru](mailto:aenikolaev@iopc.ru)

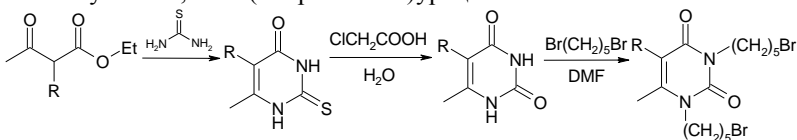
Производные пиримидина проявляют исключительно широкий спектр биологической активности, что обуславливает повышенный интерес к соединениям, содержащим пиримидиновые и, в частности, урациловые фрагменты. Макроциклические соединения, содержащие производные урацила, могут обладать особыми, не присущими ациклическим соединениям, свойствами за счет более прочного связывания макроциклов с субстратом и более выгодного расположения функциональных групп для взаимодействия с биоминералом.

Ранее мы показали, что пиримидинсодержащие макроциклы (пиримидинофаны) обладают высокой антибактериальной активностью, и значительно превосходят ациклические аналоги по эффективности [1,2]. На наш взгляд, для дальнейшего увеличения активности и/или селективности перспективным представляется переход к «сшитым», наноразмерным структурам на основе пиримидинофанов. В настоящее время созданию и изучению наноструктур уделяется огромное внимание, что связано с качественными изменениями свойств соединений при переходе к наноуровню. Особый интерес к биологическим свойствам наноструктур связан с тем, что множество биологических объектов (клетки, молекулы ДНК и РНК, ферменты, простейшие вирусы и даже некоторые бактерии) имеют сопоставимые размеры (от единиц до сотен нм). Мы предположили, что соединения, содержащие несколько связанных «мономерных» пиримидинофанов, могут обладать более высокой активностью и/или селективностью.

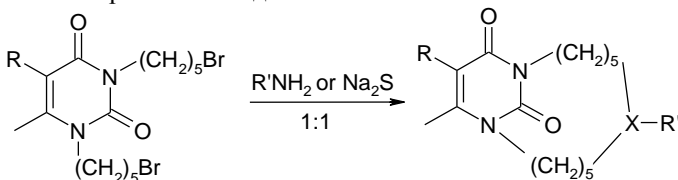
Данная работа посвящена отработке подходов к синтезу «сшитых» пиримидинофанов. Подобные превращения можно провести различными способами. Одним из вариантов является «сшивка» пиримидинофанов, содержащих 6-метилурациловые фрагменты, параформом в кислой среде при 130-140С.



Для «сшивания» пиримидинофанов могут быть применены и другие методы, однако для этого в состав урацилового фрагмента, либо заместителя при гетероатоме должны быть введены различные функциональные группы. Синтез подобных пиримидинофанов осуществляли в несколько стадий. Сначала взаимодействием аллил- и пропаргилацетоуксусного эфиров с тиомочевинной были получены 5-аллил- и 5-пропаргил-6-метил-2-тиоурацилы, гидролиз которых привел к 5-аллил- и 5-пропаргил-6-метилурацилам. В результате последующего алкилирования урацилов дибромпентаном в ДМФА в присутствии NaN привели получены 1,3-бис( $\omega$ -бромалкил)урацилы.



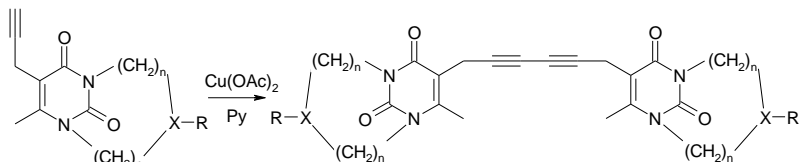
Реакция дибромидов с небольшим избытком первичного амина или  $\text{Na}_2\text{S}$  приводит к образованию большой серии продуктов, в основном олигомерного строения. Колоночной хроматографией с невысокими выходами были выделены макроциклы, содержащие один урациловый фрагмент и гетероатом в соединительном мостике.



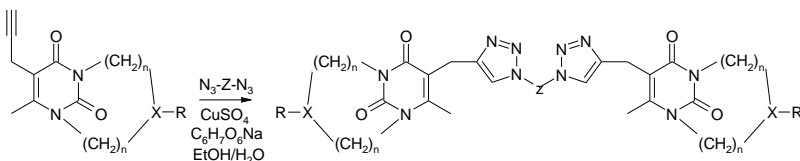
Для дальнейшего «сшивания» пиримидинофанов были использованы различные методики. Мы попытались провести реакцию метатезиса для макроциклов с аллильными заместителями, однако, даже после длительного кипячения в диоксане в реакционной среде был зафиксирован только исходный макроцикл. Также неудачными оказались и попытки сшивания пиримидинофанов дитиолами – как в условиях радикального, так и анионного присоединения в реакционной среде были обнаружены только исходные соединения.

«Сшивание» макроциклов с пропаргильными заместителями протекало значительно более успешно. В результате мягкого окисления

ацетиленового фрагмента ацетатом меди в пиридине были выделены димерные макроциклы с «жестким» диацетиленовым мостиком.



Взаимодействие пиримидинофанов с пропаргильным заместителем с диазидами также привело к образованию «сшитых» соединений с высоким выходом.



Полученные соединения могут быть переведены в водорастворимую форму путем кватернизации алкилбромидами или тозилатами.

Работа поддержана грантами РФФИ (проект #10-03-00365-а) и президента РФ для молодых ученых (проект МК-64480.2010.3)

#### Литература

1. V.E. Semenov, A.D. Voloshina, E.M. Toroptzova, N.V. Kulik, V.V. Zbov, R.Kh. Giniyatullin, A.S. Mikhailov, A.E. Nikolaev, V.D. Akamsin, V.S. Reznik // *Eur. J. Med. Chem.* - 2006. - Vol. 41. - №9. - P.1093-1101.
2. А.Е. Николаев, В.Э. Семенов, А.Д. Волошина, Н.В. Кулик, В.С. Резник // *Хим.-Фарм. Ж.* - 2010. - Т.44. - №3. - С.21-24.

## **1,3-ДИПОЛЯРНОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ В СИНТЕЗЕ АЦИКЛИЧЕСКИХ И МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ УРАЦИЛА**

**Николаев А.Е., Крылова Е.С., Сайфина Л.Ф., Шарифутдинова Д.Р.,  
Семенов В.Э., Резник В.С.**

Учреждение Российской академии наук Институт органической и  
физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН  
420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8  
E-mail: [aenikolaev@iopc.ru](mailto:aenikolaev@iopc.ru)

Поиск новых биологически активных веществ и создание на их основе высокоэффективных лекарственных препаратов является одним из приоритетных направлений современной науки. С этой точки зрения исключительно перспективными представляются пиримидины и их производные, в частности производные урацилов. Препараты на основе производных пиримидина применяются в разных областях медицины: как противовоспалительные, противовирусные, гипотензивные препараты. Особый интерес представляют N-алкилированные урацилы, содержащие различные функциональные группы в алкильной цепи, поскольку подавляющее большинство биологически важных пиримидиновых производных относится именно к этому классу.

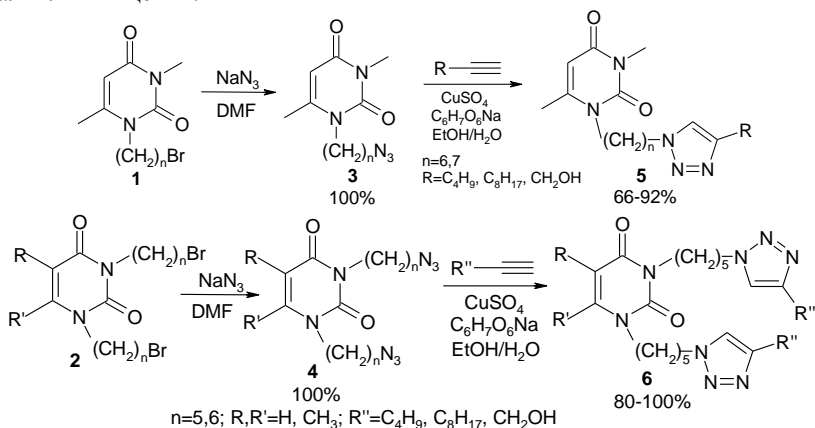
Известно, что некоторые производные 1,2,3-триазола являются ингибиторами ацетилхолинэстеразы, ингибиторами карбогидразы, активаторами калиевых каналов, обладают противовирусной, противоопухолевой, антитуберкулезной, антигрибковой активностями.

Мы предположили, что урацил или его производное, будучи связанным со специфическим фармакофором, в данном случае 1,2,3-триазолом, способно выступать в качестве «подстроечного» фрагмента, обеспечивающим более прочное закрепление субстрата на биомишени. В результате физиологический эффект может усиливаться или даже принимать новое направление. С использованием подобного подхода получены миорелаксанты нового поколения и высокоэффективные антимикробные агенты [1]. Таким образом, задачей данной работы является синтез соединений ациклического и макроциклического строения, представляющих собой производное урацила, связанное полиметиленовыми цепочками с производными 1,2,3-триазола.

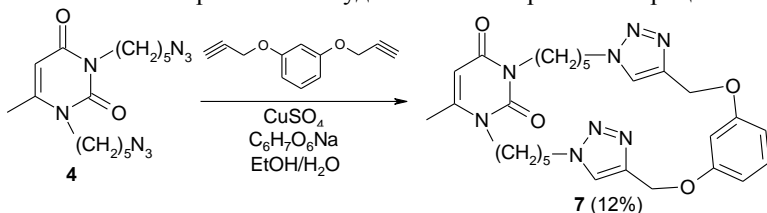
Реакции 1,3-диполярного присоединения нашли широкое применение в органической химии. В последние годы особую

популярность приобрели реакции органических азидов с терминальными ацетиленами при катализе солями меди (I), что объясняется высокой региоселективностью реакции, доступностью исходных реагентов, высокими выходами продуктов, а также “неприхотливостью” реакции.

Синтез целевых соединений осуществляли в несколько стадий. Первая стадия – синтез моно- и бис(ω-азидоалкил)урацилов. Соединения **3** и **4** получены с количественным выходом взаимодействием соответствующих монобромидов **1** и дибромидов **2** с азидом натрия в ДМФА. В результате реакций синтезированных азидов с ацетиленами в смеси EtOH-H<sub>2</sub>O в присутствии каталитических количеств сульфата меди и аскорбата натрия с высоким выходом получен ряд урацилов **5** и **6**, содержащих триазольные фрагменты в N-алкильных цепях.



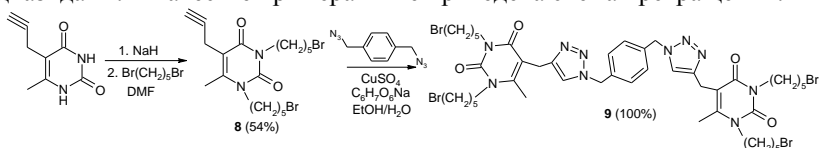
Мы также попытались применить данные реакции для синтеза макроциклических соединений. При проведении реакции в обычных условиях произошло количественное образование полимера, однако, в условиях высокого разбавления удалось синтезировать макроцикл **7**.



Дополнительный интерес представляло изучение применимости реакций циклоприсоединения азид-алкин для последующего



«сшивания» макроциклических производных урацила с целью получения наноразмерных структур. С этой целью мы изучили взаимодействие различных замещенных 5-пропаргилаурацилов с моно- и диазидами. В качестве примера ниже приведена схема превращений:



Полученные результаты показали, что данный подход может быть использован для «сшивания» пиримидинофанов, поскольку выходы «сшитых» продуктов в модельных реакциях были высокими.

Работа поддержана грантами РФФИ (проект #10-03-00365-а) и президента РФ для молодых ученых (проект МК-64480.2010.3)

#### Литература

1. V.E. Semenov, A.D. Voloshina, E.M. Toroptzova, N.V. Kulik, V.V. Zobov, R.Kh. Giniyatullin, A.S. Mikhailov, A.E. Nikolaev, V.D. Akamsin, V.S. Reznik // Eur. J. Med. Chem. - 2006. - Vol. 41. - №9. - P.1093-1101

## **ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕДИ С АМИНОКИСЛОТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА**

**Огородникова Н.П., Старкова Н.Н., Рябухин Ю.И.**

Астраханский государственный технический университет  
414025, г. Астрахань, ул. Татищева, 16  
E-mail: [general\\_chemistry@astu.org](mailto:general_chemistry@astu.org)

Аминокислоты, входя в состав пептидов, белков, некоторых коферментов, желчных кислот, антибиотиков, нейромедиаторов, гормонов и их предшественников. Они играют важную роль в живом организме, являясь эффективными хелатирующими агентами и образуя с ионами d-элементов комплексы различного состава и строения, некоторых из которых применяются в медицине, ветеринарии, пищевой и косметической промышленности.

Прямые методы синтеза комплексных соединений непосредственно из металлов и органических соединений оказываются во многих случаях более удобными по сравнению с традиционными методами, так как позволяют проводить синтез одностадийно, получать комплексы различного состава и степени окисления металла, труднодоступные обычными методами.

Ранее [1, 2] нами сообщалось о возможности получения комплексных соединений меди(II) с глицином, аланином, валином, серином, лизином, аспарагином и β-фенил-β-аланином взаимодействием порошкообразной меди со стехиометрическими количествами аминокислот в воде или в органических растворителях (ДМФА, ДМСО, MeCN). Синтез этих комплексов может быть осуществлён при кипячении реакционных смесей в течение часа с выходами 23-82 % или при продолжительном (30 суток) их выдерживании при комнатной температуре с выходами 39-92 %.

С целью активации реакции и повышения выхода указанных комплексных соединений осуществлено введение в реакционную систему пероксида водорода как экологически чистого окислителя и эндогенного вещества, участвующего в метаболизме живых клеток.

Установлено, что процесс химического взаимодействия аминокислот с порошкообразной медью в 3 % растворе пероксида водорода активно с выделением теплоты идёт уже при комнатной температуре. Однако при этом реакции протекают с аминокислотами (аланин, валин, серин,

лизин, аспарагиновая кислота, аспарагин, метионин, треонин, тирозин, гистидин), которые вступают в химическое взаимодействие с медью в водных растворах при обычных условиях и при кипячении. Медь полностью переходит в окисленное состояние с образованием аминокислотных комплексов в течение суток в системах, содержащих аланин, треонин, метионин, аспарагиновую кислоту, аспарагин, лизин и гистидин. Степень химического растворения меди в случае валина и серина составляет 90 %. Выход комплексов, полученных при взаимодействии меди с аланином, валином, серином, лизином и аспарагином и аналогичных по составу встречно полученным из ацетата меди и аминокислот, составляет соответственно 32, 3,8, 1,7, 2,3 и 7,3 %.

Применение 1,25–10-кратного избытка пероксида водорода или его раствора с более высокой концентрацией (4-х, 15-ти и 30-ти %) не приводит к количественному химическому растворению меди и повышению выхода комплекса. Установлено, что использование раствора  $H_2O_2$  с концентрацией выше 4-х % по массе нецелесообразно в связи с весьма энергичным течением реакции.

Таким образом, в присутствии пероксида водорода реакция меди с аминокислотами значительно активизируется, достигая количественного (100 %) прохождения, однако возможность её осуществления и эффективность, в основном, зависят от природы аминокислоты.

#### Литература

1. Огородникова Н.П., Старкова Н.Н., Рябухин Ю.И. Известия вузов. Химия и химическая технология, 2009. – Т. 52. – Вып. 12. – С. 45-47.
2. Огородникова Н.П., Старкова Н.Н., Рябухин Ю.И. Вестник АГТУ, 2005. – № 6 (29). – С. 9-12.

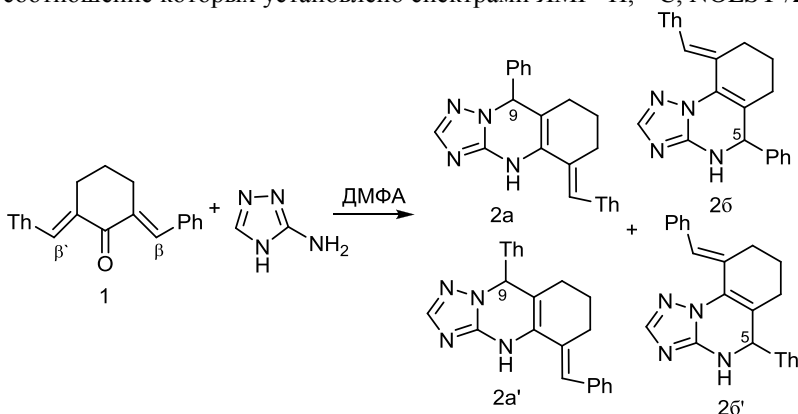
## ИЗОМЕРНЫЕ ГЕКСАГИДРОТРИАЗОЛОХИНАЗОЛИНЫ И ИХ РЕАКЦИИ.

**Пакулите О. В., Варшаломидзе И.Э., Кривенько А.П.**

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского  
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83  
E-mail pakuliteov@yandex.ru

Для построения конденсированных азотсодержащих гетероциклических систем широко используют реакции циклоконденсации кросс-сопряженных диеновых производных циклоалканов. Таким путем на основе симметричных диарилметилендициклоалканонов и 3-амино-1,2,4-триазола синтезированы триазолопиримидины, аннелированные карбоциклами C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>/1/.

Нами показано, что при взаимодействии с 3-амино-1,2,4-триазолом диенона, содержащего различные терминальные заместители – 2-тиенилиден-6-бензилиденциклогексано́на **1** – образуется смесь региоизомерных гексагидротриазолахиназолинов, различающихся типом сочленения колец и положением замещающих групп, строение и соотношение которых установлено спектрами ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, NOESY /2/.

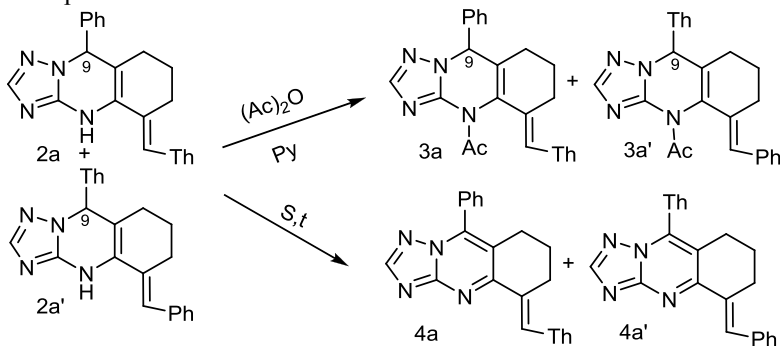


В настоящем сообщении приведены данные по выделению отдельных соединений из смеси и установлению их строения химическим путем. Попытка разделения региоизомеров с помощью колоночной хроматографии не увенчалась успехом. При перекристаллизации из смеси растворителей ДМФА – бензол (1:1)

удалось отделить триазолохиназолины линейного строения (2a, 2a') от их ангулярных аналогов. В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре присутствуют два сигнала протонов  $\text{H}^9$  при 5.82 м.д. (2a) и 6.14 м.д. (для 2a') и исчезают два сигнала протонов  $\text{H}^5$ , характерные для ангулярных форм 2б, 2б'. Соотношение изомеров 2a : 2a' составило 5:1 (по данным интегральной интенсивности  $\text{H}^9$  протонов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ )

При ацилировании соединений 2a и 2a' (десятикратный избыток уксусного ангидрида в пиридине) получены темно-зеленые кристаллы N-ацетилтриазолохиназолинов 3a и 3a' с сохранением соотношения в исходной смеси (5:1).

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  ацилированных продуктов появляются сигналы протонов метильной группы (с, 3H, 1.59 м.д.), сохраняются сигналы ароматических протонов (м, 6.99-8.66 м.д.), триазольного фрагмента (с, 1H, 7.52 м.д.), протонов  $\text{H}^9$  (5.81 м.д. и 6.13 м.д.) и исчезают синглеты NH-протонов.



При дегидрировании триазолохиназолинов 2a, 2a' под действием элементарной серы получены продукты ароматизации – тетрагидротриазолохиназолины 4a, 4a'.

В ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах исчезают сигналы протонов NH – группы (9.54 м.д.) и  $\text{H}^9$  (5.81, 6.13 м.д.), находящиеся в спектрах исходных хиначолинов.

Проведенные реакции ацилирования и дегидрирования гексагидротриазолохиназолинов и спектральный анализ полученных продуктов подтверждают NH – строение исходных систем и создают перспективу дальнейших исследований по получению индивидуальных изомеров из региоизомерных смесей.

#### Литература.

1. Десенко С.М., Орлов В.Д., Эстрада Х. ХГС. 1990. №7. С. 999-1000.
2. Варшаломидзе И. Э., Голиков А. Г., Кривенько А. П. ХГС. 2009 . №8. С.1269-1271.

## ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИБЕНЗИЛИДЕНЦИКЛАНОНОВ С 2,4- ДИНИТРОФЕНИЛГИДРАЗИНОМ.

Пилюгина Е.А., Андреев И.Е.<sup>1</sup>

**Саратовский государственный университет им. Н.Г.**

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

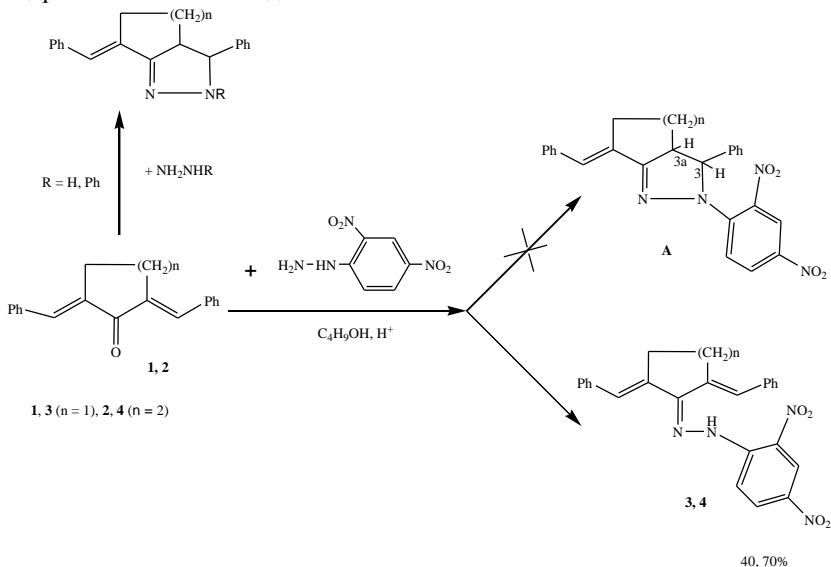
E-mail: nemets\_512@mail.ru

$\alpha$ ,  $\beta$ -Непредельные кетоны представляют собой совокупность реакционных центров, избирательно реагирующих под действием реагентов различного типа в различных условиях. Их широкое применение обусловлено, прежде всего, наличием сопряжения между карбонильной группой и двойными связями. Реакции, протекающие с участием только карбонильной группы представлены единичными примерами /1/. Из многочисленных реакций бисарилметиленовых производных циклических кетонов (диенонов) наиболее изучены реакции с азотсодержащими нуклеофильными реагентами /1, 2/. Так под действием гидразинов диеноны подвергаются гетероциклизации с образованием конденсированных пиразолинов /3/. Полагают, что реакция протекает через стадию образования гидразона с его последующей гетероциклизацией. Остановить реакцию на стадии образования гидразона не удаётся, т.к. скорость его образования сравнима со скоростью азациклизации. В единственной давней работе, посвящённой реакциям бисарилметиленциклопентанонов с гидразинами, сообщается, что под действием 2,4-динитрофенилгидразина образуются гидразоны /4/. Однако каких-либо данных, подтверждающих их строение не приводится.

В настоящей работе приведены результаты собственных исследований по изучению реакции дибензилиденциклопентанона **1** и дибензилиденциклогексанона **2** с 2,4-динитрофенилгидразином. Установлено, что реакция успешно протекает при кипячении раствора диенона с 2,4-динитрофенилгидразином в изопропиловом спирте только при использовании в качестве катализатора минеральной кислоты (HCl), необходимой для активации субстрата.

<sup>1</sup>Научный руководитель д.х.н., проф. Кривенько А.П.

Применение уксусной кислоты как катализатора не дало желаемых результатов. В выбранных условиях нами получены продукты замещения карбонильной группы - гидразоны **3** и **4** с выходами 40 и 70%.



Следует отметить меньшую реакционную способность дибензилиденциклопентанона (**1**) по сравнению с циклогексановым аналогом (**2**), что выражается в увеличении времени реакции (с 35 до 50 часов), уменьшении выхода гидразона **3** (40% по сравнению с 70% для гидразона **4**) и требует увеличения количества реагентов (с полутора до трёхкратного). Такой результат обусловлен выплощением циклопентанового кольца, вследствие этого, большей делокализацией электронной плотности в молекуле и понижением частичного положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы.

Состав полученных соединений подтверждён элементарным анализом. В ИК-спектрах гидразонов имеются полосы валентных колебаний C=N (1235 см<sup>-1</sup>), C=C (1599 см<sup>-1</sup>) и NH (3250 см<sup>-1</sup>) связей. ЯМР<sup>1</sup>H-спектры содержат сигналы протона NH (с 9.15 м.д.), протонов CH<sub>2</sub> – групп (1.21-2.89 м.д.), нитрофенильного кольца (в виде двух дублетов при 8.09-8.32 и 8.28-8.32 и синглета при 9.13). Сигналы винильных протонов и протонов бензольных колец попадают в одну область (7.16-7.68 м.д.). В спектрах продуктов реакции отсутствуют сигналы протонов H<sup>3</sup> (4.30

м.д.) и  $H^{3a}$  (3.20 м.д.), характерных для продуктов гетероциклизации А. Возможные продукты азациклизации – циклопента(гекса)пиразолины А не образуется, что можно объяснить низкой нуклеофильностью атома азота в гидразонах **3**, **4** из-за сильного электронакцепторного влияния нитрогруппы (-I, -M) в бензольном кольце.

Полученные результаты являются подтверждением схемы образования пиразолинов на основе кросс-сопряжённых диенонов через гидразонный интермедиат.

#### Литература

1. Десенко С.М., Орлов В.Д. Азагетероциклы на основе ароматических непредельных кетонов / Харьков: Фолио. 1998. 145с.
2. Вацадзе С.З., Голиков А.Г., Кривенько А.П., Зык Н.В. Химия кросс-сопряжённых диенонов / Успехи химии. 2008. Т.8. №77. С. 721-729.
3. Rayyees N. R., Al-Jawhary A. Heterocycles. Part VIII. Synthesis of New Substituted Benz[g]indazoles // J. Heterocyclic Chem. 1986. Vol. 23. P. 135-140.
4. Чуркин В.Д., Короткова Л.В. Синтез и исследование диарилиденциклопентанонов // Сб. науч. тр. "Физико-химические исследования в области органических и некоторых неорганических соединений". Куйбышев: 1974. С. 47-51.



# РЕАКЦИИ ГИДРОКСИОКСОЦИКЛОГЕКСАН ДИКАРБОКСИЛАТОВ С АМИНОАЗОЛАМИ

**Поплевина Н. В., Кузнецова А. А., Борисова Н. О., Кривенько А. П.**

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского  
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83  
E-mail: [PoplevinaNV@mail.ru](mailto:PoplevinaNV@mail.ru)

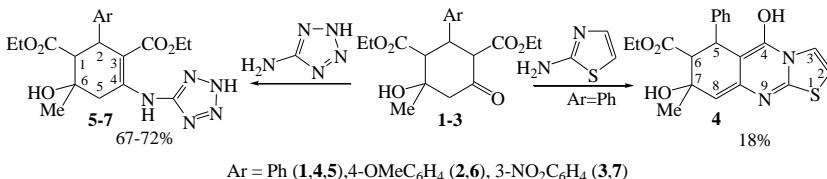
Реакции 1,3-дикарбонильных соединений с бинуклеофильными реагентами широко используются для построения гетероциклических соединений, в том числе и практически полезных.

Введение в структуру гидроксициклогексанонов азольных фрагментов позволяет ожидать у синтезированных веществ различных видов биологической активности, так как указанные фрагменты входят в состав ряда природных биологически активных веществ (витамины В<sub>1</sub>, В<sub>12</sub>, кофермент кокарбоксилазы) и синтетических лекарственных препаратов (амидопирин, анальгин, гистидин, гистамин, сульфатазол).

В настоящей работе представлены новые данные по изучению реакций гидроксиоксоциклогександикарбоксилатов с аминоазолами: 2-аминотиазолом, 5-аминотетразолом.

Реакции проводились при сплавлении эквимольных количеств реагентов без растворителя при 130-150°C в течение 1.5-4.0 часов.

В зависимости от строения аминоазола, реакции протекали в различных направлениях: как азациклизация с образованием тиазоло[2,3-*b*]хиназолинкарбоксилата (**4**) или нуклеофильное замещение по наиболее активной карбонильной группе алицикла, приводящее к тетразолиламиноциклогексендикарбоксилатам (**5-7**):



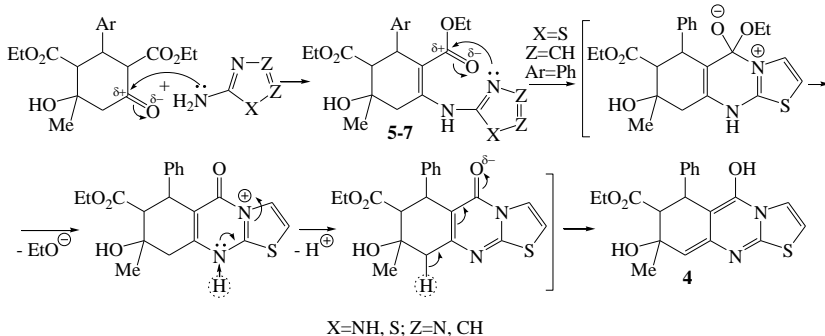
Состав и строение полученных соединений установлены по данным элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии.

В ЯМР <sup>1</sup>H спектре тиазоло[2,3-*b*]хиназолинкарбоксилата **4** присутствуют сигналы протонов одной сложноэфирной группы, алициклических протонов (τ, 0.91 м.д., J=7.0 Гц, Me<sup>OEt</sup>; м, 3.84-3.97 м.д., CH<sub>2</sub><sup>OEt</sup>, H<sup>5</sup>, д,

4.11 м.д.,  $J=13$  Гц,  $H^6$ ; с, 6.10 м.д.,  $H^8$ ), синглет протона енольной ОН-группы (12.2 м.д.), группа сигналов ароматических протонов и протонов  $H^2$ ,  $H^3$  тиазольного фрагмента (м, 7.09-7.36 м.д.). В спектре ЯМР  $^{13}C$  отмечены сигналы 6  $sp^3$ -гибридных атомов углерода:  $\underline{C}H_3^{OEt}$ ,  $\underline{C}H_3-C^7$ ,  $C^7$ ,  $C^5$ ,  $C^6$ ,  $\underline{C}H_2^{OEt}$  (14.2, 21.8, 46.5, 54.2, 58.3, 61.1 м.д. соответственно).

В ИК спектре тетразолиламиноциклогексендикарбоксилата **6** присутствуют полосы валентных колебаний гидроксильной группы ( $3335\text{ см}^{-1}$ ), вторичной аминогруппы ( $3194\text{ см}^{-1}$ ), сопряженной ( $1696\text{ см}^{-1}$ ) и несопряженной ( $1728\text{ см}^{-1}$ ) карбонильных групп. В протонном спектре отмечены сигналы протонов двух сложноэфирных групп (т, 0.83 м.д.,  $J=7.0$  Гц; т, 0.89 м.д.,  $J=7.2$  Гц; кв, 3.82 м.д.,  $J=6.8$  Гц), протонов  $H^2$  (д, 4.07 м.д.,  $J=13$  Гц),  $H^1$  и  $H^{3a,c}$  (м, 3.58-3.74 м.д.), гидроксильной (с, 1.54 м.д.) и аминогрупп (с, 6.07, 7.28 м.д.).

Вероятные схемы включают стадии нуклеофильной атаки первичной аминогруппы реагента по карбонильной группе алицикла, приводящей к образованию енаминов **5-7**; внутримолекулярной азаетероциклизации, переноса аллильного протона к карбонильному кислороду с образованием конечного тиазолохиназолинкарбоксилата **4**:



Различное направление реакций объясняется, по-видимому, меньшей нуклеофильностью последнего вследствие электроноакцепторного влияния четырех атомов азота гетероцикла.

## ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С- И N-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ С ГИДРОКСИ- ОКСОЦИКЛОГЕКСАНДИКАРБОКСИЛАТАМИ

**Кузнецова А. А., Наумова М. Н., Поплевина Н. В., Кривенько А. П.**

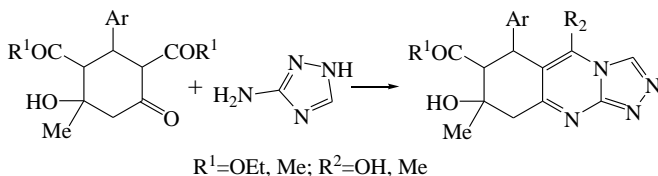
Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского  
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

E-mail: [PoplevinaNV@mail.ru](mailto:PoplevinaNV@mail.ru)

Триазолы в виде структурных фрагментов входят в состав лекарственных препаратов, фотосенсибилизаторов, отбеливающих и иных практически полезных веществ.

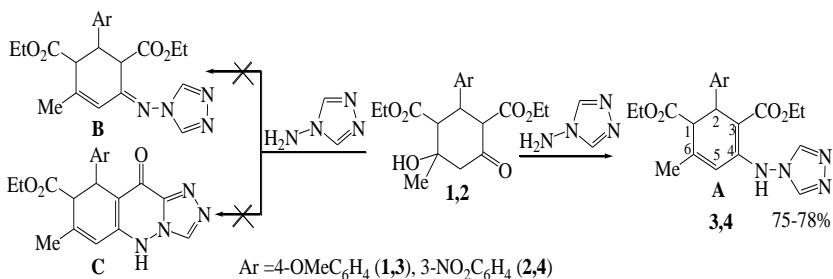
Реакции 1,3-диэлектрофилов ( $\beta$ -дикетонов,  $\beta$ -кетоефиров,  $\alpha,\beta$ -непредельных оксоединений) часто используют для построения азолазинов – структурных аналогов пуринов.

Нами показано, что реакции карбонилзамещенных гидроксидоксоциклогексанонов с 3-амино-1,2,4-триазолом приводят к образованию азолааннелированных хиназолинов [1]:



В продолжение этих исследований и с целью выявления особенностей взаимодействия 1,3-диоксоединений указанного типа с аминазолами, отличающимися положением аминогруппы в гетерокольце (С-амино, N-амино), нами осуществлены реакции гидроксидоксоциклогександикарбоксилатов **1**, **2** с N-амино-1,2,4-триазолом.

Реакции проводились при сплавлении реагентов при 130-150°C. При этом с высокими выходами были получены продукты аминирования-дегидратации – 4-(4H-1,2,4-триазол-4-иламино)-циклогекса-3,5-диен-1,3-дикарбоксилаты (**3**, **4**):



В ИК спектрах триазиламиноциклогексадиендикарбоксилатов **3, 4** отсутствует полоса валентных колебаний гидроксильной группы. Отмечены полосы вторичной аминогруппы ( $3310-3276\text{ см}^{-1}$ ), сопряженной ( $1670\text{ см}^{-1}$ ) и нес сопряженной ( $1732-1729\text{ см}^{-1}$ ) карбонильных групп.

Таким образом, использование 4-амино-1,2,4-триазола (тип гидразина), в отличие от 3-амино-1,2,4-триазола (тип гуанидина), приводит к образованию продуктов нуклеофильного замещения карбонильной группы алицикла. Из возможных таутомерных форм (гидразон  $\leftrightarrow$  энгидразин) реализуется энгидразинная **A**, что установлено по данным ИК-спектроскопии. Предполагаемые продукты гетероциклического строения **C** по аналогии с литературными данными раннего периода [2] не образуются (данные элементного анализа).

#### Литература

1. Поплевина Н. В., Косякин В. С., Григорьева Э. А., Кривенько А. П. // Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов: сб. научн. трудов. / Под ред. проф. Кривенько А. П. Саратов: Научная книга. 2008. С. 212-214.
2. Bulow C., Ber. 1909, №42. С. 2208-2215.

# ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМИНИЙ СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ АЛКИЛИРОВАНИЯ РЕЗОРЦИНА КАМФЕНОМ

Попова С.А., Чукичева И.Ю.

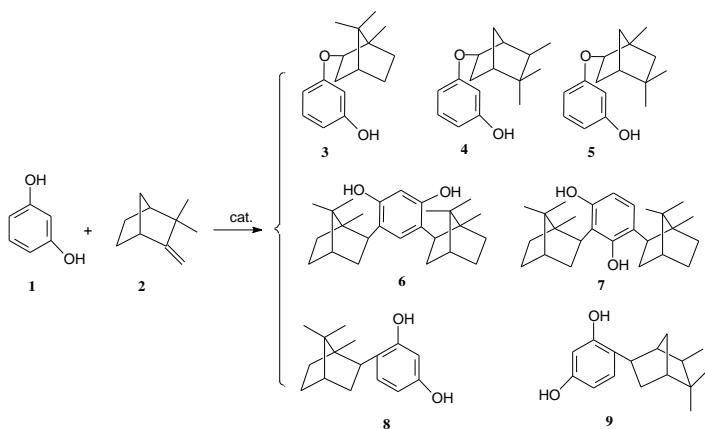
Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН  
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д.48

Пространственно-затрудненные двухатомные фенолы, содержащие в *орто*-положении к гидроксигруппе объемистые алкильные радикалы, представляют несомненный интерес в качестве полупродуктов для синтеза антиоксидантов и ингибиторов коррозии металлов, лекарственных препаратов и с/х химикатов. Поэтому не ослабевает интерес ученых к синтезу экранированных фенолов, использованию эффективных возобновляемых катализаторов.

В промышленности алкилфенолы получают обычно алкилированием фенолов. В качестве алкилирующих агентов наиболее часто используют олефины. Олефины легко алкилируют фенол и его гомологи в жидкой или газовой фазах в присутствии катализаторов, которыми обычно служат минеральные или органические кислоты, галогениды металлов, катионообменные смолы, алюмосиликаты и другие соединения кислого характера. Условия алкилирования, как и состав продуктов реакции, определяются структурой исходных фенолов и олефинов, а также особенностями применяемых катализаторов.

Высокой селективностью *орто*-алкилирования фенолов обладают некоторые алюмоорганические гомогенные катализаторы, например фенолят  $(\text{PhO})_3\text{Al}$  и изопропилат  $(i\text{-PrO})_3\text{Al}$  алюминия. Однако процесс катализа с участием этих катализаторов сопровождается изменением их химического состава, что увеличивает разнообразие продуктов реакций. В то же время, многие алюминийорганические соединения мало изучены в реакциях алкилирования двухатомных фенолов. Целью данного исследования является скрининг высокоэффективных, селективных алюминий содержащих каталитических систем в реакции алкилирования резорцина камфеном.

Данная работа является продолжением серии исследований, проводимых группой ученых лаборатории органического синтеза и химии природных соединений ИХ КНЦ УрО РАН.



Ранее было показано, что алкилирование резорцина камфеном при 160 °С приводит к образованию смеси диалкилированных резорцинов симметричного и несимметричного строения **6,7** ((PhO)<sub>3</sub>Al и (*i*-PrO)<sub>3</sub>Al – в качестве катализаторов) [1].

Алкилирование резорцина **1** камфеном **2** проводили при 120 °С с использованием следующих алюминий содержащих соединений: фенолят алюминия, изопропилат алюминия, бутилат алюминия, смешанные изопропилаты алюминия-титана и алюминия-циркония. В результате взаимодействия резорцина с камфеном при использовании алюминий содержащих катализаторов образуются продукты О- и С-алкилирования: эфиры с изоборнилным, изокамфильным и изофенхильным строением терпенового фрагмента (**3-5**), симметричный диалкилированный резорцин **6**, 4-изоборнилрезорцин **8** и 4-изокамфилрезорцин **9** (схема).

Наиболее селективными катализаторами для получения 4-изоборнилрезорцина оказались фенолят алюминия и смешанный изопропилат алюминия-циркония. Указанные катализаторы позволили получить 4-изоборнилрезорцин **7** с выходом 77-88%. Бутилат алюминия способствует образованию симметричного диизоборнилрезорцина **6** и моноалкилированного резорцина **4** в одинаковых количествах. Реакции проходят с хорошей конверсией (80-100 %).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской академии наук (фундаментальные исследования, выполняемые по программе Президиума РАН №18 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»).

#### Литература

1. Chukicheva I.Yu., I.V. Timusheva, L.V. Spirikhin, and A.V. Kutchin. // Chemistry of Natural Compounds. Vol. 43. № 3. 2007. P. 245-249.

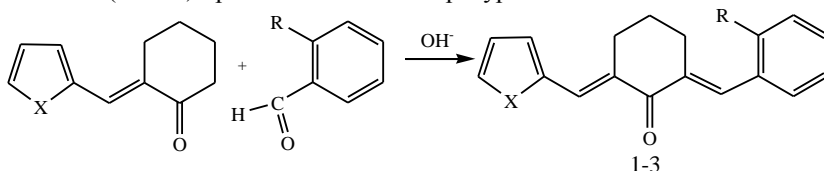
# СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИИЛИДЕНЦИКЛОГЕКСАНОНОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ТЕРМИНАЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ.

**Прохоров Н.К., Варшаломидзе И.Э., Кривенько А.П.**

Саратовский Государственный Университет им. Н. Г. Чернышевского  
410012, г. Саратов, ул. Астраханская 83  
E-mail: vie21@mail.ru

Кросс – сопряженные дилиденциклоалканоны (диеноны) обладают биологической активностью различных видов (андрогенное, антимикробное, противовоспалительное, противоопухолевое, жаропонижающее и др. действие) /1/ и широко используются при построении конденсированных гетероциклических систем в том числе и практически значимых. С целью использования диенонов как объектов для изучения биологической активности, субстратов для дальнейших превращений, выявления регионаправленности реакций в зависимости от электронного и пространственного влияния замещающих групп в орто – положении бензольного кольца, нами осуществлен синтез и установлено строение новых представителей ряда дилиденциклогексанонов, содержащих терминальные гетарильные заместители (тиенильный, фурильный) в сочетании с орто-R-арильными (о-фтор, о-хлор, о-метил).

2-Гетарилметилен-6-орто-R-фенилметиленциклогексаноны 1-3 получены с выходами 58-70% кротоновой конденсацией тиенил(фурил)метиленциклогексанонов с 2-фтор(хлор, метил)бензальдегидами в изопропиловом спирте в условиях основного катализа (NaOH) при комнатной температуре:



X=S: R=F(1), Cl(2); X=O, R=Me(3)

Состав и строение полученных соединений установлены данными элементного анализа, ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$  – спектров. На основании ИК-спектров ( $\nu_{\text{C=O}}$  1662-1645  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=C}}$  1600-1543  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{C-H}}$  968-984  $\text{cm}^{-1}$ ) и плоская химических сдвигов винильных протонов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  (7.96-8.04 м.д.) по аналогии с полученными нами ранее дилиденциклогексанонами /2/ им приписана E,E – конфигурация, при

которой гетарильный и арильный заместители находятся с карбонильной группой по разные стороны связи C=C.

ЯМР  $^1\text{H}$  спектры содержат сигналы алициклических протонов (1.64-1.92 м.д.), химические сдвиги винильных протонов имеют близкие значения и их сигналы иногда перекрываются с сигналами ароматических протонов, находящимися в интервале 6.90-8.30 м.д. Однако с учетом полученных нами ранее спектральных данных /2/ в спектрах полученных диенонов можно выделить синглеты арилметиленовых (7.81 м.д.), фурилметиленовых (7.62-7.68 м.д.) и сильно смещенных в слабое поле тиенилметиленовых (8.04-8.08 м.д.) протонов.

Влияние электроноакцепторных о-Cl и о-F атомов в бензольном кольце выражается в некотором смещении протонов Ar-CH= в слабое поле (7.96-7.98 м.д.) по сравнению с незамещенным аналогом.

Изучение реакции полученных диенонов и выявление влияния на них ортр-заместителей в ароматическом кольце является предметом наших дальнейших исследований.

#### Литература.

1. Вацадзе С.З., Голиков А.Г., Кривенько А.П. Успехи химии. 2008. №8. С.707-728.
2. Кривенько А. П., Бугаев А.А., Голиков А.Г. ХГС. 2005 . №2. С.191-195.



## **Ni(II)-ПРОМОТИРУЕМОЕ *СН–СН*-СОЧЕТАНИЕ 2,9-ДИМЕТИЛ-1,10-ФЕНАНТРОЛИНА. ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНЫЕ 2,9-ДИМЕТИЛ-1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНЫ Ni(II)**

**Савинова А.И.<sup>1</sup>, Демидов В.Н.<sup>1</sup>, Веденеева Л.Н.<sup>2</sup>, Симанова С.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
Санкт-Петербург, Московский пр., 26

<sup>2</sup> Березниковский филиал Пермского государственного технического  
университета

E-mail: vndemidov@mail.ru

Исследовано *металлопрототируемое* прямое *СН–СН*-сочетание 2,9-диметил-1,10-фенантролина в бинарных расплавах 2,9- $\text{Me}_2\text{-phen-NiBr}_2$  и 2,9- $\text{Me}_2\text{-phen-NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (при молярных соотношениях компонентов 2:1 и 3:1). Установлено, что в процессе термосинтеза происходит формирование координационных соединений нового структурного типа: *электрон-избыточных* 2,9-диметил-1,10-фенантроцианинов Ni(II):  $(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})\text{Ni}^{2+}(\mu\text{-}2,9\text{-Me}_2\text{-phencyanine})\text{Ni}^{2+}(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})\text{Br}_4$  и  $[(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})_2\text{Ni}^{2+}(\mu\text{-}2,9\text{-Me}_2\text{-phencyanine})\text{Ni}^{2+}(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})_2]\text{Br}_4$ . В отличие от *СН–СН*-сочетания координированного 1,10-фенантролина в карбоксилатных комплексах Ni(II), Co(II), Zn(II) и Cd(II), для которого уже на первых стадиях характерно частичное отщепление  $\text{RC}(\text{O})\text{OH}$ , Ni-прототируемая димеризация 2,9-диметил-1,10-фенантролина и образование 2,9-диметил-1,10-фенантроцианиновых хромофоров первоначально не связаны с элиминированием  $\text{HBr}$ . При этом 2,9-диметил-1,10-фенантроцианиновые мостиковые лиганды входят в состав соединений в протонированной Н-форме.

Новые 2,9-диметил-1,10-фенантроцианиновые соединения Ni(II) характеризуются интенсивной *нурпурной* окраской, как в твёрдом состоянии, так и в растворах, которая обусловлена сильными полосами в электронных спектрах в интервале 490–580 нм, имеющими сложный контур и связанными с электронными переходами типов  $\pi(\text{n}) \rightarrow \pi^*$  и  $\pi^*_i \rightarrow \pi^*_j$ , центрированными на 2,9-диметил-1,10-фенантроцианиновых лигандах  $\mu\text{-}2,9\text{-Me}_2\text{-phencyanine}$ ,  $\pi$ -конъюгированная система которых может относиться либо к альтернантному нечётному анионному, либо чётному дианионному типам.

Обсуждаются вопросы *региоселективности* реакций Ni-прототируемого прямого *СН–СН*-сочетания 2,9-диметил-1,10-фенантролина. По-

лучены данные, свидетельствующие о том, что в результате *СН–СН*-димеризации возможно формирование различных *конформеров* (цис- и транс-) и валентных *СН–СН*-изомеров (*таутомеров*): *пара-мета*- и *пара-пара*-. Причём вначале образуются биядерные *СН–СН*-димерные комплексы  $(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})\text{Ni}^{2+}(\mu\text{-}2,9\text{-Me}_2\text{-phencyanine})\text{Ni}^{2+}(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})\text{Br}_4$  и  $[(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})_2\text{Ni}^{2+}(\mu\text{-}2,9\text{-Me}_2\text{-phencyanine})\text{Ni}^{2+}(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})_2]\text{Br}_4$ , которые затем способны переходить в олигомерную форму.

В растворах ионные 2,9-диметил-1,10-фенантроцианины Ni(II) рассеивают лучи красного лазера и находятся в ассоциированном надмолекулярном, коллоидном состоянии, в котором объёмные комплексные катионы  $(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})\text{Ni}^{2+}(\mu\text{-}2,9\text{-Me}_2\text{-phencyanine})\text{Ni}^{2+}(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})^{3+}$  и  $[(\text{phen})_2\text{Ni}^{2+}(\mu\text{-}2,9\text{-Me}_2\text{-phencyanine})\text{Ni}^{2+}(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})_2]^{3+}$  внутрисферно или внешнесферно связаны с противоионами – Br<sup>-</sup>. В тех случаях, когда в растворе появляются дополнительные электролиты ассоциативные взаимодействия приводят к формированию более крупных супрамолекулярных агрегатов и выделению окрашенных комплексов в отдельную фазу. При выделении комплексов из растворов происходит образование нечётко оформленных частиц, под микроскопом по форме напоминающих *астралены*. В твёрдой фазе для 2,9-диметил-1,10-фенантроцианинов Ni(II) характерна стеклообразная форма.

2,9-Диметил-1,10-фенантроцианиновые лигандные мостиковые формы  $\mu\text{-}2,9\text{-Me}_2\text{-phencyanine}$ , координированные к Ni(II), по свойствам подобны “*протонным губкам*” [1-3]. В Н-форме они медленно отщепляют протоны, а для их анионного депротонированного состояния характерно медленное протонирование. В то же время Н-формы представляет собой выраженные кислоты.

По своей устойчивости в растворах в атмосфере воздуха 2,9-диметил-1,10-фенантроцианины Ni(II) занимают промежуточное положение, между аналогичными по составу, стабильными 2,9-диметил-1,10-фенантроцианинами Pd(II) и лабильными 2,9-диметил-1,10-фенантроцианинами Pt(II).

Работа выполнена при поддержке РФФИ и ведомственной целевой программы РНП.

#### Литература

1. Висторобский Н.В., Пожарский А.Ф., Руднев М.И. Изв. Акад. наук, сер. химич. 1998. С. 93.
2. Pozharskii A.F., Ozeryanskii V.A. Proton sponges, in: The Chemistry of Anilines; Rappoport Z. ed. J. Wiley and Sons: Chichester, 2007; Pt. 2, Ch. 17, p. 931.
3. Bakshi P.K., Cameron T.S., Кноп O. Can. J. Chem. 1996. V. 74. P. 201-220.

## **АКТИВНОСТЬ АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ ПЕПТИДОВ ПРОТИВ ВИРУСА СВИНОГО ГРИППА**

**Степанов Е.А., Пурыгин П.П., Чунаев А.О.**

Самарский государственный университет  
443011, г.Самара, ул. Ак. Павлова, д.1  
E-mail: samarec@list.ru

Нами были синтезированы некоторые пептиды и производные аминокислот, содержащие фрагмент молекулы адамантана.

В настоящее время пептидная химия получила широкое распространение, в связи с наличием у различных природных и синтетических пептидов широкого спектра биологической активности. Главное преимущество пептидных препаратов перед синтетическими, заключается в том, что они оказывают меньше побочных действий на организм человека и соизмеримой силой воздействия на патогенные микроорганизмы, бактерии и вирусы.

Производные адамантана довольно давно и широко применяются в медицине и фармакологии. Эти соединения проявляют достаточно широкий спектр биологической активности: противогрибковая, противомикробная, нейропсихотропная, противовирусная активности. Наиболее известными являются противовирусные свойства производных адамантана.

Считается, что особенности биологического действия производных адамантана во многом связаны с наличием объемного и высоколипофильного каркасного ядра. Липофильность адамантанового ядра определяет возможность непосредственного взаимодействия молекул его замещенных производных с биологическими мембранами, содержащими липидный слой, а также с гидрофобными фрагментами белков, в том числе входящими в структуру рецепторных образований. Высокая липофильность и объемная структура адамантанового радикала при его введении в молекулы различных биологически активных соединений в значительной мере модифицирует их фармакологическое действие.

Для синтеза пептидов мы использовали как классический метод синтеза пептидов в растворе (метод активированных эфиров, карбодиимидный метод), так и твердофазный синтез. Часть пептидов модифицировалась еще на стадии первой аминокислоты, а часть была модифицирована адамантаном уже после синтеза всего пептида.

Фрагмент адамантана присоединяли к С- и к N-концу пептидов. Например: GPG-CO-NH-Ad, PGC-CO-NH-Ad, Ad-CO-NH-RGD, Ad-CO-NH-SPG. Также использовались аминокислоты с остатком адамантана, присоединенным к боковой функциональной группе, например NH<sub>2</sub>CH(-S-Ad)COOH.

Все пептиды со свободной аминогруппой были переведены в солянокислые соли (за исключением одного вещества, полученного в виде муравьинокислой соли), чтобы увеличить их растворимость в воде.

Полученные вещества были переданы в НИИ вирусологии им. Д.И. Ивановского РАМН, г. Москва. Была исследована способность ингибирования вируса свиного гриппа А. Для сравнения была проверена ингибирующая способность ремантадина, препарата на основе адамантана.

Был проведен классический иммуоферментный анализ (ИФА) с клеточной культурой MDCK (клетки собачей почки). В таблицу 1 сведены результаты испытаний для тех веществ, которые показали активность.

Таблица 1. Результаты испытаний синтезированных соединений против вируса гриппа А, штамм (A/IV-Moscow/01/2009 (H1N1)swl).

№	Вещество	Концентрация, мкг/мл	Процент выживших клеток, %
1	Ремантадин, Ad-CH(-CH <sub>3</sub> )-NH <sub>2</sub>	10	0
2	HCl*Gly-Pro-Gly-NH-Ad	5	44,565
3	3(AdCO-)Lys-Ile-Ile-Lys	10	14,286
4	HCl*Pro-Gly-Cys(-S-Ad)-CO-NH-Ad	10	11,308
5	HCl*Cys(-S-Ad)-CO-NH-Ad	10	100

Как видно из таблицы вещество под номером 5 показало 100% ингибирование вируса свиного гриппа. В то время как ремантадин не действует на данный штамм вируса. Вещества под номером 2 и 5, показавшие наибольшую активность против вируса, имеют свободные аминогруппы. Этот факт немаловажен для ингибирования размножения вируса, т.к. за счет свободной аминогруппы связываются протоны, которые вызывают распад вирусной частицы внутри зараженной клетки и высвобождение нуклеокапсида вируса.

Возможно, полученные данные об ингибировании вируса свиного гриппа, помогут лучше понять строение и функционирование этого опасного вируса. На основе синтезированных пептидов возможно создание новых лекарственных препаратов, против новых штаммов вируса гриппа, резистентных к имеющимся лекарственным препаратам.

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ СИНТОНОВ ДЛЯ СИНТЕЗА РАДИОТРЕЙСЕРОВ ДЛЯ ПОЗИТРОННОЙ ЭМИССИОННОЙ ТОМОГРАФИИ (ПЭТ)

**Степанова М.А., Карпов М.В.**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26  
E-mail: maristepanova@gmail.com

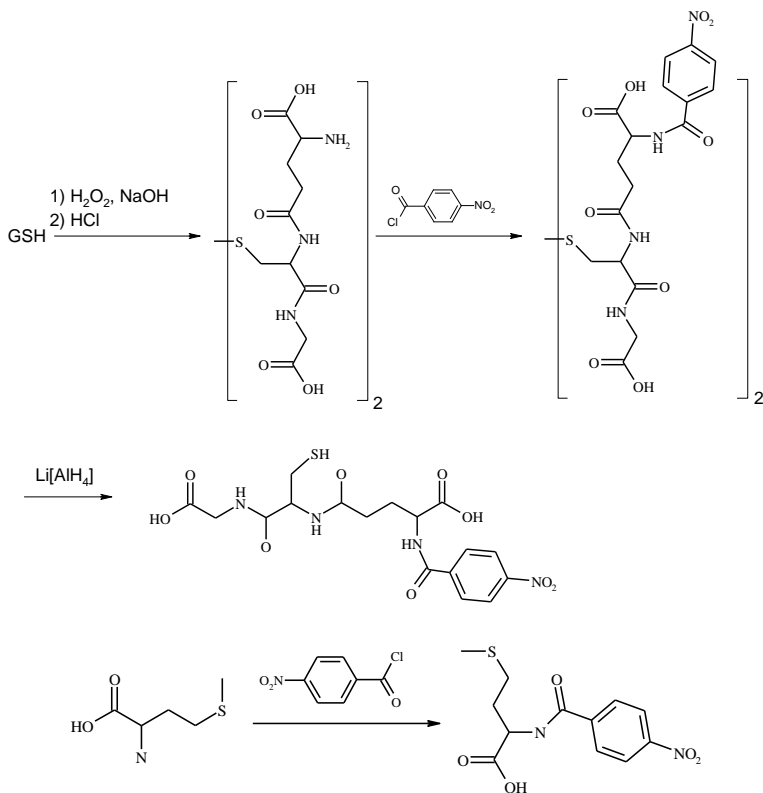
ПЭТ – вид физиологической томографии, позволяющий лоцировать *in-vivo* опухоли небольших размеров и на ранних стадиях, дифференцировать опухоли и абсцессы, что невозможно другими методами морфологической томографии (КТ, МРТ, ОФЭКТ). Биоспецифичность метода ПЭТ определяется использованием меченых аналогов биологически активных соединений (радиотрейсеров).

В настоящее время ведутся активные поиски радиотрейсеров для ПЭТ, имеющих, с одной стороны, высокую тропность к тканям или опухолям, и, с другой стороны, достаточно простую и быструю методику синтеза, т.к. метод основан на применении короткоживущих изотопов, таких как  $^{15}\text{O}$ ,  $^{13}\text{N}$ ,  $^{11}\text{C}$ ,  $^{18}\text{F}$  ( $T_{1/2}$  – 2.04, 9.96, 20.4 и 109.8 мин соответственно). Наибольший интерес представляет фтор-18, поскольку радиотрейсеры на основе фтора-18 могут поставляться в ПЭТ центры, не имеющие собственного циклотрона и радиохимической лаборатории.

Одними из наиболее интересных моделей для синтеза радиотрейсеров являются физиологически активные аминокислоты или пептиды, из которых можно отдельно выделить глутатион – трипептид  $\gamma$ -N-глутамил-N-цистеинил-глицин (GSH), восполняющий пул серы в организме млекопитающих, и метионин – одна из незаменимых аминокислот.

Разработаны методики введения пара нитро бензоильной группы в молекулы дисульфида окисленного глутатиона (GSSG) и метионина, выделения и очистки целевых соединений.

Реакции могут быть описаны схемами:



Нитро группа полученных препаратов может быть замещена на фторид- $^{18}\text{F}$  реакцией нуклеофильного замещения в присутствии катализаторов фазового переноса [1, 2].

Полученные соединения – потенциальные синтоны для синтеза радиотрейсеров для ПЭТ охарактеризованы методами элементного анализа, ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии, их чистота подтверждена методом ВЭЖХ.

#### Литература

1. Couturier O., Luxen A., Chatal J. F., Vuillez J. P., Rigo P., Hustinx R. // *Eur J Nucl Med Mol Imaging*, 2004, V. 31, I. 8, P. 1182-206.
2. R.N. Krasikova, O.S. Fedorova, O.F. Kuznetsova, M.A. Stepanova, H.J. Wester. // *Eur J Nucl Med Mol Imag.* (2008) 35 (Suppl 2) S. 326.

# МОНОЦИАНЭТИЛИРОВАННЫЕ 1,5-ДИКЕТОНЫ. СИНТЕЗ И ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ.

**Федина О.В., Алютина Т.Б., Решетов П.В.**

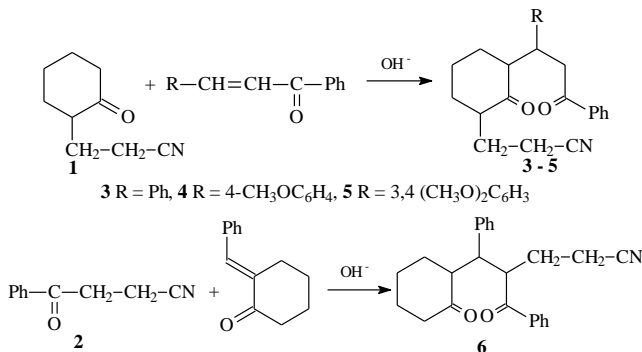
Саратовский государственный медицинский университет  
им. В.И. Разумовского Федерального агентства по здравоохранению и  
социальному развитию.

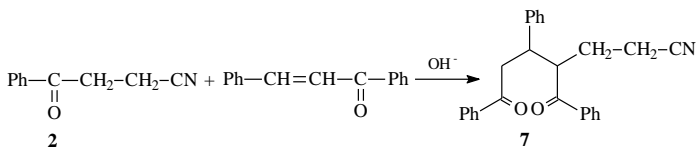
410012, г. Саратов, ул. Большая Казачья, 112.

E-mail: fedina\_olga@mail.ru

Несмотря на значительные успехи в изучении химии 1,5-дикетонов, существенной проблемой остается введение в молекулу последних функциональных групп. Одним из возможных решений этой проблемы является синтез 1,5-дикетонов, содержащих цианоэтильный заместитель. Цианогруппа является весьма активной функцией, на основе которой может быть получен широкий ряд производных как 1,5-дикетонов, так и гетероциклов, полученных на их основе. Кроме того, с участием цианогруппы становится возможной альтернативные варианты гетероциклизации дикарбонильных соединений.

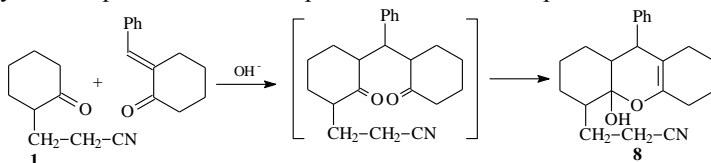
Как показал эксперимент, вести в молекулу 1,5-дикетона одну цианоэтильную группу прямым взаимодействием с акрилонитрилом не удается. В этом случае образуется либо смесь продуктов полицианэтилирования, либо происходит разрушение молекулы субстрата. Поэтому с целью получения моноцианэтилированных продуктов нами по известной методике [1] были получены кетонитрилы на основе циклогексанона и ацетофенона, которые были использованы в синтезе 1,5-дикетонов по реакции Михаэля. Этим способом нами был получен ряд моно- и семициклических 1,5-дикетонов, содержащих один цианоэтильный заместитель:





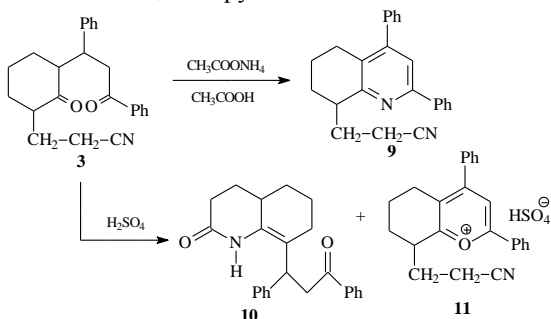
Строение синтезированных соединений было доказано с помощью методов ИК- и ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии. Отсутствие в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  дикетонов **3** - **5** сигналов четвертичных атомов углерода позволило однозначно определить положение цианоэтильного заместителя.

Попытка синтеза этим же методом бициклического цианоэтил-1,5-дикетона вместо ожидаемого результата привела к образованию продукта гетероциклизации – производного декагидроксанта:



Декагидроксантен **8** вероятно является результатом гетероциклизации промежуточно образующегося 1,5-дикетона. Строение продукта **8** установлено методами ИК- и ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии.

На примере дикетона **3** нами была показана возможность азагетероциклизации с участием как двух карбонильных групп, так и карбонильной и цианогруппы:



#### Литература

1. Получение  $\alpha$ -моноцианоэтированных кетонов. / Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -monocyanoethylierten ketonen. Krimm Heinrich-Пат. ФРГ 1002342 от 18.07.57. РЖХим 1958. 44217 П.





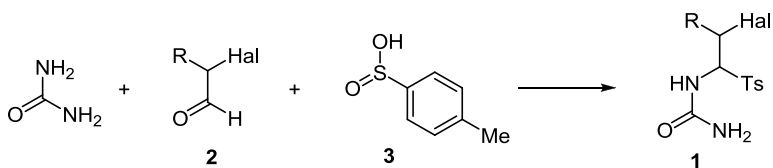
## N-[(2-ГАЛОГЕН-1-ТОЗИЛ)АЛКИЛ]МОЧЕВИНЫ В СИНТЕЗЕ 4-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ 2,3-ДИГИДРОФУРАНОВ

Фесенко А. А., Курочкин Н. Н., Шуталев А. Д.

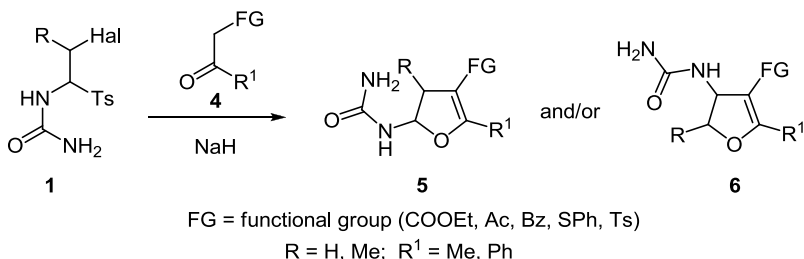
Московская государственная академия тонкой химической технологии  
119571, г. Москва, проспект Вернадского, 86  
E-mail: shutalev@orc.ru

Ранее было показано, что эфиры 2-оксо-4-(хлорметил)-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоновых кислот могут служить ключевыми соединениями в синтезе эфиров 2-оксо-2,3,6,7-тетрагидро-1*H*-1,3-дiazepин-5-карбоновых кислот. Существенным ограничением этого синтеза является труднодоступность исходных соединений. С целью разработки общего метода синтеза 4-(1-галогеноалкил)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоновых кислот нами осуществлен синтез *N*-[(2-галоген-1-тозил)алкил]мочевин **1** и изучена реакция этих соединений с натриевыми енолятами  $\alpha$ -функционально замещенных кетонов.

Мочевины **1** получены с высокими выходами трехкомпонентной конденсацией соответствующих  $\alpha$ -галогенальдегидов **2**, мочевины и *n*-толуолсульфиновой кислоты (**3**) в воде при комнатной температуре.

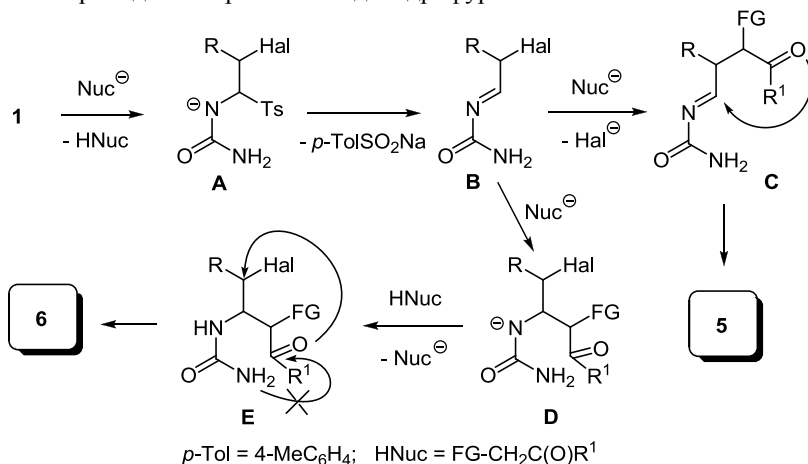


Нами найдено, что соединения **1** легко реагируют при комнатной температуре в ацетонитриле с натрийацетоуксусным эфиром, генерированным обработкой ацетоуксусного эфира (**4** FG = COOEt, R<sup>1</sup> = Me) гидридом натрия, в результате чего с высокими выходами получают не ожидаемые 4-гидрокси-6,7,8,9-тетрагидропиримидин-2-оны, а ранее неизвестные этиловые эфиры 5-уреидо-4,5-дигидрофуран-3-карбоновых кислот **5** (FG = COOEt, R<sup>1</sup> = Me). Следует отметить, что особенностью этой реакции является необходимость использования двукратного избытка нуклеофила. При эквимолярном соотношении реагентов реакция не доходит до конца.



Аналогичным образом протекает реакция мочевины **1** с натриевыми енолятами бензоилуксусного эфира, ацетилацетона, бензоилацетона, фенилтиоацетона, тозилацетона. Однако в этом случае продуктами реакции являются, как правило, смеси региоизомерных дигидрофуранов **5** и **6**. Установлено, что соотношение региоизомеров в значительной степени определяется строением исходных реагентов и растворителем.

Нами предложена схема реакции, объясняющая найденные закономерности. На первой стадии, по-видимому, происходит элиминирование элементов сульфоновой кислоты из **1** (через анионы **A**) под действием нуклеофила, играющего роль основания. Полученные  $\beta$ -галогенацилимины **B**, имеющие два ярко выраженных электрофильных центра в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях к атому азота, далее могут реагировать с нуклеофилами по двум конкурентным механизмам с образованием или продуктов замещения атома галогена, мочевины **C**, или продуктов присоединения по связи  $\text{C}=\text{N}$ , мочевины **E**. Последующая гетероциклизация соединений **C** и **E** приводит к образованию дигидрофуранов **5** и **6** соответственно.



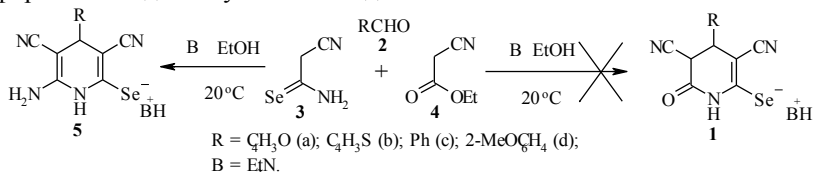
# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 4-АРИЛ-2-ОКСО-3,5-ДИЦИАНО- 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОПИРИДИН-6-СЕЛЕНОЛАТОВ ТРИЭТИЛАММОНИЯ

**К. А. Фролов, В. В. Доценко,**  
**С. Г. Кривоколыско, В. П. Литвинов**

Восточноукраинский национальный университет им. Владимира Даля  
91034 Луганск, кв. Молодежный, 20-а, корп. 7  
E-mail: ka.frolov@inbox.ru

Синтез гидрированных селенсодержащих пиридонов представлен в литературе единственным примером<sup>1</sup>.

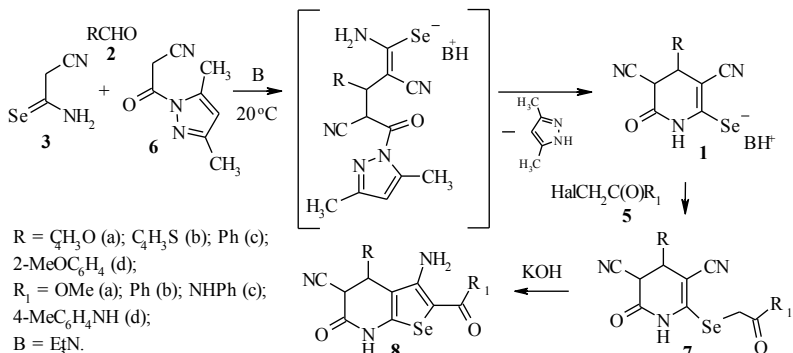
Проявляя интерес к гидрированным, халькогензамещенным пиридинам, как соединениям с потенциальной биологической активностью, мы решили получить селеновый аналог 4-арил-2-оксо-3,5-дициано-1,2,3,4-тетрагидропиридин-6-тиолата. Попытка выделить 4-арил-2-оксо-3,5-дициано-1,2,3,4-тетрагидропиридин-6-селенолат **1** исходя из многокомпонентной реакции взаимодействия ароматического альдегида **2**, цианоселеноацетамида **3**, циануксусного эфира **4**, алифатического основания в этаноле не привела к успеху, поскольку в ходе реакции образуются 6-амино-4-арил-3,5-дициано-1,4-дигидропиридин-2-селенолаты **5**, что объяснимо высокой реакционной способностью цианоселеноацетамида по сравнению с циануксусным эфиром. Выходы полученных соединений составляют около 40%.



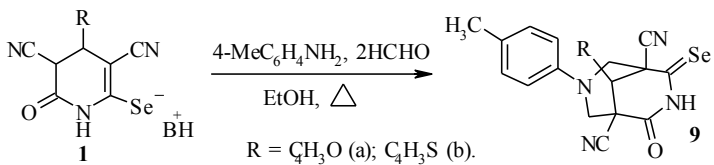
Получив данные результаты мы ввели в реакцию 3,5-диметил-1-(цианоацетил)пирозол **6**, как метиленактивный, цианоацетилирующий компонент реакции гетероциклизации по Манниху. Таким образом нами

разработан способ синтеза 4-арил-2-оксо-3,5-дициано-1,2,3,4-тетрагидропиридин-6-селенатов триэтиламина **1**, изучено их строение и некоторые свойства. Так, ароматические альдегиды **2**, цианоселеноацетамид **3**, 3,5-диметил-1-(цианоацетил)пиразол **6** в присутствии триэтиламина и ацетона, в инертной атмосфере, подвергаются многокомпонентной каскадной гетероциклизации с образованием 4-арил-2-оксо-3,5-дициано-1,2,3,4-тетрагидропиридин-6-селенатов триэтиламония **1**. Установлено, что последние существуют в растворе как смесь *цис*- и *транс*-изомеров в различном соотношении. Выход полученных тетрагидропиридонов **1** составляет 25-53%.

Соединения **1** региоселективно алкилируются галогенидами **5** по атому селена с образованием селенидов **7**. Выход продуктов алкилирования составляет 50-80%. Необходимо отметить, что полученные селениды **7** также существуют в виде *цис*- и *транс*-изомеров. При обработке последних водным раствором KOH они подвергаются трансформации, в условиях реакции Торпа-Циглера, в устойчивые селенофено[2,3-*b*]пиридоны **8**.



Было изучено поведение селенопиридонов **1** в условиях реакции Манниха. Установлено, что селенаты **1** подвергаются реакции аминотилирования по атомам C(3) и C(5) и не выступают как  $\text{Se}_3\text{N}$ -бинуклеофил. Взаимодействие с *p*-толуидином, формальдегидом, в кипящем этаноле, приводит к образованию 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанам **9** с выходами 16 и 21%. Полученные данные согласуются с результатами, которые были получены нами ранее<sup>2</sup>.



Литература

1. В. Д. Дяченко, А. Е. Митрошин, В. П. Литвинов, *ХТС*, 1996, 9, 1235
2. В. В. Доценко, С. Г. Кривоколыско, А.Н. Чернега, В. П. Литвинов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2007, 12, 2397

## β-АМИНОКЕТОНЫ В СИНТЕЗЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3,4-ТИАДИАЗОЛИНОВ

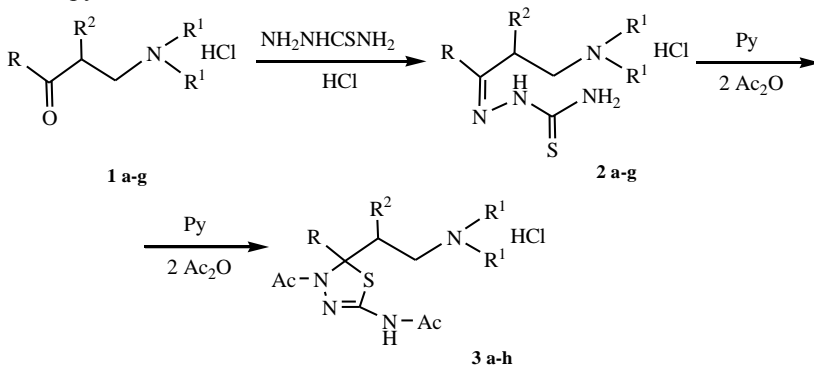
**Шекина М.П., Воронина Е.А., Аминева Т.С., Березина С.С.,  
Решетова И.С.<sup>1</sup>, Клочкова И. Н.**

Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского, ул.  
410012, г. Саратов, Астраханская, 83  
E-mail: [schekina\\_mp@mail.ru](mailto:schekina_mp@mail.ru)

β-Аминокетоны различных рядов и их производные являются биологически активными веществами широкого спектра действия [1,2]. Однако, в качестве субстратов гетероциклизации этот класс карбонильных соединений изучен недостаточно. Ранее нами сообщалось о синтезе и гетероциклизации тиосемикарбазонов некоторых ациклических кетонов Манниха[3].

Целью настоящей работы явилась разработка методики внутримолекулярной гетероциклизации тиосемикарбазонов сопряженных и насыщенных β-аминокетонов ациклического и алициклического строения.

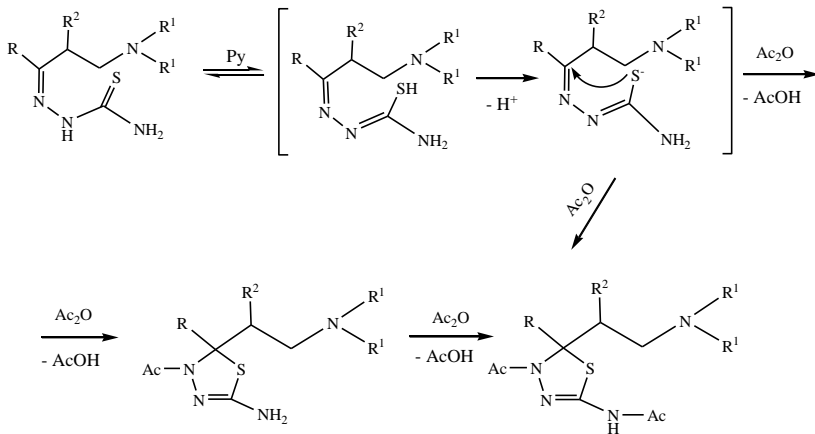
Гидрохлориды тиосемикарбазонов **2** были получены с выходами до 87% взаимодействием оснований Манниха с тиосемикарбазидом в присутствии каталитических количеств соляной кислоты. Гетероциклизация осуществлялась в среде пиридина в присутствии ацилирующего агента.



a: R=Ph, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=H; b: R=Ph, R<sup>1</sup>+R<sup>1</sup>=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, R<sup>2</sup>=H; c: R=Ph-CH=CH-, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=H; d: R=Ph-CH=CH-, R<sup>1</sup>+R<sup>1</sup>=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, R<sup>2</sup>=H; e: R=Fu-CH=CH-, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=H; f:

$R=Fu-CH=CH-$ ,  $R^1+R^1=(CH_2)_2-O-(CH_2)_2$ ,  $R^2=H$ ; g:  $R+R^2=Ph-CH=CH-(CH_2)_3$ ,  $R^1=CH_3$ ; h:  $R+R^2=Ph-CH=CH-(CH_2)_3$ ,  $R^1+R^1=(CH_2)_2-O-(CH_2)_2$ .

Установлено, что гетероциклизация протекает региоселективно с образованием 1,3,4-тиадиазолиновой системы **3 a-h** с выходами до 84% согласно схеме:



В спектрах ЯМР  $^1H$  соединений **3 a-h** наблюдаются характеристичные дублеты винильных протонов (6,52-6,65 м.д.  $J=16,0$  Гц). Значение константы спин-спиновой взаимодействия протонов ненасыщенного фрагмента свидетельствует об их транс- расположении. Протоны  $\alpha$ -метиловой группы резонируют двойными триплетами в области 2,49-3,06 м.д., что обусловлено их диастереотопностью. В спектрах ЯМР  $^{13}C$  наблюдается сигнал четвертичного атома углерода (82,9-83,4 м.д.).

Таким образом, нами оптимизирована методика гетероциклизации тиосемикарбазонов насыщенных и сопряженных  $\beta$ -аминокетонов с образованием неизвестных ранее функционально замещенных 1,3,4-тиадиазолинов и установлена регио- и стереонаправленность процесса.

#### Литература:

1. E. Ercias, H.I. Erkaleli, G.J. Cosar. J. of Pharm.Sciен. 1993. № 83 . P.545.
2. T. Lorand, B. Kocsisb, P. Soharc ect. J. Med. Chem. 2001. № 36. P. 705.
3. И.Н. Ключкова, А.А. Аниськов, М.П. Щекина. Сборник научных трудов I Международной конференции «Новые тенденции в химии гетероциклических соединений». Кисловодск. 2009. С. 255.



**Секция 3**  
**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**  
**И ХИМИЧЕСКАЯ ЭКОЛОГИЯ**

## **ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ ОСОБО ХРАНЯЕМЫХ ПРИРОДНЫХ ТЕРРИТОРИЙ**

**Чистякова А.А., Плотникова Т.А., Алексеева Н.Н.**

Марийский государственный университет  
г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, 1  
E-mail: anastasia\_1988\_6@mail.ru

Для уточнения информации о состоянии особо охраняемых природных территорий (ООПТ) республики Марий Эл летом 2009 г. силами кафедр экологического профиля Марийского технического и Марийского государственного университетов проводился экологический мониторинг отдельных объектов на таких территориях.

Мониторинг экосистем наряду с наблюдением за состоянием растительности и животного мира предполагает и проведение химической оценки качества среды их обитания. На сегодняшний день в основе химического мониторинга лежит система определения концентраций загрязняющих веществ в объектах окружающей среды - система эколого-аналитического контроля. Одним из основных контролируемых объектов в сфере эколого-аналитического контроля являются воды (пресные, поверхностные, морские, подземные, атмосферные осадки, талые, сточные).

Особенности анализа природных вод связаны с разнообразием их состава. Известно, что формирование и характер минерализации природных вод осуществляется за счет целого ряда факторов, поэтому химический состав отдельных водных объектов может варьироваться в достаточно широких пределах. Дополнительную сложность исследований вносит и кинетическая нестабильность химического состава природных вод связанная с проходящими в них окислительно-восстановительными и фотохимическими процессами. Поэтому в рамках исследования нами была разработана программа химического мониторинга ООПТ, в которую вошли:

- общие требования к отбору и консервации проб анализируемой воды и расчет объема проб в соответствии с предполагаемой консервацией и бланки оформления результатов отбора проб,
- требования к транспортированию и правила приемки проб в лаборатории,
- требования к предварительной подготовке и методики непосредственного анализа по трем группам показателей,

характеризующих органолептические свойства, химический состав и эпидемическую безопасность исследуемой воды.

В соответствии с разработанной программой экологического мониторинга ООПТ осуществлен химический анализ вод озер Лисичкино, Большой Марьер, Шардарьер, Сорочье, Черное, Пучиер, проанализирован их ионный состав и вероятность загрязнения токсикантами. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Результаты химического анализа позволили сделать предварительные выводы о происходящих на исследуемых территориях процессах. Как видно из таблицы воды всех исследуемых озер имеют превышение ПДК, установленные для вод хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения по цветности, взвешенным веществам, перманганатной окисляемости, рН, содержанию железа, аммиака и солям аммония. Повышенное содержание железа определяется минеральным составом пород рассматриваемой территории и не имеет антропогенного происхождения.

Следует отметить низкое содержание кислорода в воде озера Черное – 4,45 мг  $O_2$ /л, что соответствует уровню минимально допустимых значений. Минимальное количество растворенного в воде кислорода, необходимое для поддержания существования анаэробных организмов составляет 3–4 мг/л, а для поддержания жизни рыб 4–6 мг/л. То есть для комфортного существования аэробных организмов в этом озере запас кислорода невелик и возможно развитие анаэробных процессов эвтрофикации. Для других озер этот показатель не вызывает опасений. Превышение значений перманганатной окисляемости, рН, цветности, содержания взвешенных веществ, аммиака и солей аммония свидетельствует о наличии процессов разложения поступающих в воды озера повышенных количеств органических веществ растительного и животного происхождения. Для более глубоких выводов необходимо отследить сезонную динамику изменения химического состава воды, а также оценить нитрификационное равновесие исследуемых водных объектов. Для этого предстоит сопоставить полученные результаты с данными в паводковый и меженный период, учитывать процессы продукции и деструкции органического вещества в зависимости от времени года, температурного режима. Выявление закономерностей, установления факторов влияющих на трансформацию состава вод позволит оценить состояние систем самоочищения рассматриваемых водоемов, что является целью данного мониторинга.

Работа выполнена при финансовой поддержке МарГУ (грант по заданию Федерального агентства по образованию, темплан НИР ГОУВПО «МарГУ» на 2009-2011гг.)

Таблица 1  
Результаты химического анализа природных вод. Дата пробоотбора 11.09.09

Показатели		оз. Лисичкино	оз. Шардарьер	оз. Большой Марьер	оз. Сорочье	оз. Черное	оз. Пучир
Запах	Характер	древесный	рыбный	болотный	болотный	землистый	неопределен
	Интенсивность	1 балл	2 балла	4 балла	3 балла	3 балла	3 балла
Осадок		заметный, илистый, зеленоватый	незначительный, песчаный, бурый	заметный, песчаный, бурый	незначительный, песчаный, бурый	большой, хлопьевидный, бурый	заметный, хлопьевидный, бурый
Цвет-Ность	Характер	<b>желтоватый*</b>	<b>светло-бурый</b>	<b>желтоватый</b>	<b>слабо-желтый</b>	<b>светло-коричн.</b>	<b>бурый</b>
	Интенсивность	40°	<b>100°</b>	50°	40°	<b>400°</b>	<b>125°</b>
Растворенный кислород		8,32 мгО <sub>2</sub> /л	7,29 мгО <sub>2</sub> /л	7,68 мгО <sub>2</sub> /л	8,06 мгО <sub>2</sub> /л	4,45 мгО <sub>2</sub> /л	6,19 мгО <sub>2</sub> /л
Перманганатная окисляемость		<b>9,00 мгО<sub>2</sub>/л</b>	<b>10,40 мгО<sub>2</sub>/л</b>	<b>14,40 мгО<sub>2</sub>/л</b>	<b>11,20 мгО<sub>2</sub>/л</b>	<b>28,50 мгО<sub>2</sub>/л</b>	<b>19,7 мгО<sub>2</sub>/л</b>
Взвешенные вещества		<b>5,0 мг/л</b>	<b>1,0 мг/л</b>	<b>6,6 мг/л</b>	<b>2,5 мг/л</b>	<b>10,0 мг/л</b>	<b>5,0 мг/л</b>
Сухой остаток		500 мг/л	400 мг/л	600 мг/л	400 мг/л	1200 мг/л	800 мг/л
Прокаленный остаток		180 мг/л	160 мг/л	180 мг/л	160 мг/л	420 мг/л	80 мг/л
рН		<b>5,23</b>	<b>6,07</b>	6,88	6,80	6,64	<b>5,10</b>
Железо		<b>0,80 мг/л</b>	<b>1,95 мг/л</b>	<b>1,55 мг/л</b>	<b>1,10 мг/л</b>	<b>4,75 мг/л</b>	<b>3,50 мг/л</b>
Хлориды		6,38 мг/л	2,13 мг/л	2,13 мг/л	3,55 мг/л	0,71 мг/л	4,25 мг/л
Сульфаты		12,5 мг/л	14,0 мг/л	11,0 мг/л	23,7 мг/л	76,6 мг/л	31,6 мг/л
Аммиак, соли аммония		<b>8,32 мг/л</b>	<b>7,29 мг/л</b>	<b>7,68 мг/л</b>	<b>8,06 мг/л</b>	<b>4,45 мг/л</b>	<b>6,19 мг/л</b>

\* Выделены показатели, имеющие превышение ПДК для вод хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОНОВ МЕДИ НА РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЛИДОКАИНА

**Калюжина А.В., Карибьянц М.А., Мажитова М.В.,  
Утеулиева Г.К.**

Астраханский государственный университет  
414000, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1  
E-mail: marinamazhitova@yandex.ru

В настоящее время одной из наиболее острых проблем современности является качество фармацевтических препаратов и контроль над клинической эффективностью, безопасностью и качеством лекарств, допущенных на фармацевтический рынок. Основной целью нашей работы, было исследование возможности применения системы медь - лидокаин для идентификации и количественного определения лидокаина (Lid) в его водных растворах.

В работе использовались 1,78М, 0,35М, 0,1М и  $7 \cdot 10^{-2}$  М растворы  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; ампульный раствор лидокаина гидрохлорида  $7 \cdot 10^{-2}$  М. Все условия хранения фармпрепарата соблюдены. Использовались солянокисло-ацетатные и аммиачно-ацетатные буферные растворы, а также растворы NaOH и серной кислоты соответствующих разбавлений. Оптические плотности снимали на приборе КФК-3 с использованием кювет с расстоянием между светопропускающими гранями  $l=10.065\text{мм}$ . Во всех случаях эксперимент проводился не менее чем в трех повторах, градуировочный график – в пяти повторах. Все растворы (соли металла, препаратов и буферные смеси) готовились на бидистилляте.

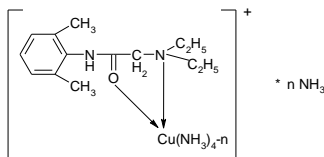
Получены спектры поглощения раствора меди и системы  $\text{Cu}^{2+}$ - Lid в широком диапазоне кислотности среды при различных соотношениях металла и фармпрепарата. Анализ спектров показывает, что комплексообразование Lid с ионами меди начинается в слабо кислых средах, возникающие соединения устойчивы в диапазоне pH 5-11. В зависимости от pH среды максимум полос поглощения раствора меди приходится на различные участки спектра. По-видимому, это связано со структурной изомеризацией аква- и аммиачных комплексов меди, а также с окислительно-восстановительными процессами. Учитывая, что лидокаин является соединением основного характера, достаточно вероятно его восстановительная активность по отношению к ионам меди (II). Действительно, при введении Lid в растворы меди

наблюдаются два максимума светопоглощения, один из которых – коротковолновой ( $\lambda_{\max}=410\text{нм}$ ) – сохраняется при всех значениях pH, а второй – длинноволновой, в зависимости от кислотности изменяет свое положение. Медь (II) является сильным комплексообразователем, известны ее комплексные соединения со многими сотнями различных лигандов. Обладая подвижной электронной оболочкой, медь (II) в своих комплексных соединениях реализует разнообразные типы координации; в зависимости от природы лиганда связь медь(II) – лиганд бывает в той или иной мере ионной или ковалентной. Поэтому медь легко образует комплексные соединения с лидокаином. С другой стороны, исследуемый нами фармпрепарат по своей природе является органическим основанием, который проявляет восстановительный характер при взаимодействии с ионами-окислителями, каковыми в определенной степени являются ионы Cu (II). Поэтому, мы полагаем, что в состав разнолигандных комплексов, где вторым или третьим лигандом является фармпрепарат, медь входит в одновалентном состоянии. Возможно, этим определяется желтая окраска, характерная для солей меди (I). Действительно, в щелочных средах сосуществуют два соединения меди, одно из которых с  $\lambda_{\max}=410\text{ нм}$  представляет собой лидокаиновый комплекс меди (I), а полоса поглощения второго приближается к таковому ионов меди (II), точнее соответствует ее разнолигандному аммиачно-лидокаиновому комплексу. При этом в процессе взаимодействия ионов меди с Lid происходит образование цикла с координационными связями по третичному азоту диэтил-аминовой и карбонильной группировкам лидокаина. Таким образом возникает энергетически устойчивый пятичленный цикл, что подтверждается достаточно широкой областью его существования.

Таблица 1.  
Основные спектрофотометрические характеристики системы  $\text{Cu}^{2+}$  - Lid

pH	3	5	7	9	11
$\lambda_{\text{системы}}$	700	410	410	410	410
$\lambda_{\text{Cu-Lid}}$			660	580	
$\lambda_{\text{Cu}^{2+}}$	700	700	700	650	630
$\Delta\lambda$	0	290	290	240	220

Наиболее вероятная схема комплексообразования и структура образующегося соединения:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{Lid} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_{4-n}\text{Lid}]^+ + n\text{NH}_3$



Высокая контрастность реакции меди с лидокаином позволяет идентифицировать этот фармпрепарат в достаточно широком диапазоне кислотности среды. Наиболее яркая картина наблюдается при pH 9. Мы рекомендуем при этом значении кислотности среды проводить определение лидокаина пробирочным или капельным методами.

Мы опробовали также возможность получения тест-индикатора на лидокаин на основе соли меди. С этой целью фильтровальную бумагу пропитали раствором  $\text{CuCl}_2$  при pH 9, высушивали при комнатной температуре в течение суток. На полученную индикаторную бумагу наносили каплю раствора лидокаина. В результате при pH 9 возникало светло-голубое пятно, которое по мере высыхания приобретало желтую окраску и в конечном итоге обесцвечивалось. Индикаторная бумага оставалась активной бесконечно длительное время.

Была исследована возможность количественного определения Lid по его реакции с ионами меди при pH 9 в диапазоне концентраций Lid от  $0.35 \cdot 10^{-3} \text{M}$  до  $3.15 \cdot 10^{-3} \text{M}$  при постоянной концентрации меди  $\text{C}_{\text{Cu}^{2+}} = 3.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$  в готовой аналитической системе. По значениям A была построена зависимость  $A - \text{C}_{\text{Lid}}$ . Корреляция точек относительно прямой оказалась удовлетворительной. Закон Бугера-Ламберта-Бера в системе  $\text{Cu}^{2+}$ - Lid соблюдается на двух участках кривой:  $\text{C}_{\text{Lid}}$  от  $0.35 \cdot 10^{-3}$  до  $1.4 \cdot 10^{-3} \text{M}$  и от  $1.4 \cdot 10^{-3}$  до  $3.15 \cdot 10^{-3} \text{M}$ . Полученные экспериментальные данные (тангенс угла наклона графика), соответствующий первому диапазону концентраций Lid, значительно больше, что прогнозирует меньшую ошибку его определения в этом интервале концентраций. Расчета градуировочного вели по методу наименьших квадратов.

Уравнение калибровочной прямой с учетом дисперсии параметров a и b имеет вид:  $Y_i = [(0,00188 \pm 0,00001) + (330,97 \pm 33,08)]x_i$ . С его применением было проведено определение лидокаина в водных растворах (табл. 2).

Таблица 2.

Определение лидокаина в воде  $l=1\text{см}$ ;  $\text{pH}=5$ ;  $\lambda=430\text{нм}$

Введено Lid, мл	$\text{C}_{\text{Lid}}$ , моль/л	Найдено Lid	Абсолютная ошибка	Относительная ошибка, %
3,0	0,00105	0,00107	0,00002	1,9
3,0	0,00105	0,00107	0,00002	1,9
3,0	0,00105	0,001073	0,000023	2,19
4,0	0,0014	0,001357	0,000043	3,07
4,0	0,0014	0,001366	0,000034	2,43
4,0	0,0014	0,001366	0,000034	2,43

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ *О*-ИЗОПРОПИЛМЕТИЛФОСФОНАТА В ВОДЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ПЛАМЕННО- ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

**Третьякова С.В., Егорова Ю.А., Брудник В.В., Алексенко С.С.**

Саратовский военный институт биологической и химической  
безопасности 410037 г.Саратов, пр. 50 лет Октября, 5,  
E-mail: tretajkova-11@mail.ru

## **Введение**

Газовая хроматография (ГХ) на сегодняшний день является наиболее распространенным методом определения фосфорорганических отравляющих веществ (ФОВ) [1,2], однако для производных ФОВ используется не так часто. В то же время составной частью выполнения международных обязательств России в области уничтожения химического оружия является создание системы контроля, не только за уничтожением ФОВ и хранением реакционных масс до момента их утилизации, но и за содержанием продуктов деструкции в окружающей среде и на объектах уничтожения химического оружия. Одними из основных составляющих РМ, а также продуктов гидролиза ФОВ являются кислые эфиры метилфосфоновой кислоты и сама метилфосфоновая кислота. Актуальность разработки методов контроля указанных соединений связана также с тем, что они относятся к маркерам ФОВ, в связи с чем, их присутствие в окружающей среде позволяет экспертам установить факт несанкционированного применения ФОВ или чрезвычайной ситуации, связанной с неконтролируемым выбросом последних в окружающую среду. Основная причина ограниченного применения ГХ в анализе алкилметилфосфонатов заключается в том, что указанные соединения полярны и малолетучи, что делает невозможным их прямой анализ. Наиболее распространенный прием в данном случае - дериватизация исходных веществ, в большинстве своем путем метилирования или силилирования. Кроме того, при анализе проб воды методом ГХ необходимо количественно перевести определяемые соединения из водной среды в органическую фазу. В связи с этим в настоящей работе оптимизированы параметры реакции дериватизации и определения одного из производных ФОВ - *О*-изопропилметилфосфоната в воде ГХ методом с пламенно-фотометрическим детектором (ПФД) с целью



последующей разработки методики контроля данного производного в водных средах.

### Экспериментальная часть

В работе использовали *O*-изопропилметилфосфонат ( $C_4H_{11}PO_3$ ), синтезированный в Саратовском ВИ БХБ и охарактеризованный методом ГХ-МС и ИК-Фурье спектроскопии. Раствор реагента для дериватизации *N,O*-(Бис(триметилсилил)трифторацетамида (БСТФА) в ацетоне использовали в концентрации  $10,0 \text{ мг/см}^3$ . Газохроматографическое определение выполняли на установке HP 5890, оснащенной ПФД, колонкой хроматографической капиллярной HP 1701 (14 % цианопропилфенилметилполисилоксана) длиной 15,0 м с внутренним диаметром 0,32 мм и программным обеспечением HP GC ChemStation («Hewlett Packard», США). При градуировке хроматографа и проведении анализов устанавливали следующие рабочие условия: температура испарителя узла ввода пробы ( $180,0 \pm 1,0$ ) °C; начальная и конечная температуры термостата колонки  $50,0 \pm 1,0$  и  $230,0 \pm 1,0$  °C, соответственно; скорость подъема температуры термостата  $20,0 \pm 0,1$  °C/мин. Объемная скорость азота через колонку составляла  $2,00 \pm 0,01 \text{ см}^3/\text{мин}$ , объем вводимой пробы  $0,001 \text{ см}^3$  в режиме дозирования пробы без деления потока.

### Результаты и обсуждения

Первым этапом работы был выбор оптимального дериватирующего реагента для *O*-изопропилметилфосфоната, среди которых наиболее часто используют диазометан с получением метиловых эфиров, *N,O*-бис(триметилсилил)-трифторацетамид (БСТФА) с получением триметилсилильных производных и *N*-метил-*N*-(*tert*-бутилдиметилсилил)трифторацетамид, реакция с которым приводит к получению *tert*-бутилдиметилсилильных соединений. Основными недостатками диазометана как реагента являются его токсичность, возможность детонации и неустойчивость растворов при хранении, что приводит к необходимости их использования только свежеприготовленными. Насколько нам известно, два силилирующих агента не сравнивались между собой одновременно относительно применения к производным ФОВ, поэтому с целью оценки результатов в первую очередь для дальнейшей работы был выбран БСТФА. Из возможных сред проведения реакции (ацетонитрил, ацетон, толуол), выбрали ацетон, в связи с тем, что толуол более токсичен, а

ацетонитрил сам склонен к реакции с БСТФА, который чувствителен к следам влаги.

Следующим этапом была выбор условий подготовки пробы и проведения самой реакции. Учитывая факт взаимодействия воды с БСТФА, пробу воды перед проведением реакции упаривали досуха с использованием ротационного испарителя. Далее, для сокращения стадий подготовки, смыв определяемого компонента проводили непосредственно раствором БСТФА. Несмотря на то, что реагент присутствует в значительном избытке и реакция идет при комнатной температуре, для ускорения и полноты протекания процесса найдено, что оптимальной является выдерживание смеси при температуре 60 °С в течение 20 минут.

Показано, что время выхода силилированного производного *O*-изопропилметилфосфоната при выбранных параметрах хроматографирования составляет  $5,80 \pm 0,05$  минуты (рис.). При этом пик соединения имеет хорошее разрешение (до базовой линии) с другими производными метилфосфоновой кислоты, как, например, *O*-пинаколилметилфосфонатом. Таким образом, найденные условия позволяют селективно определять *O*-изопропилметилфосфонат на фоне других родственных соединений.

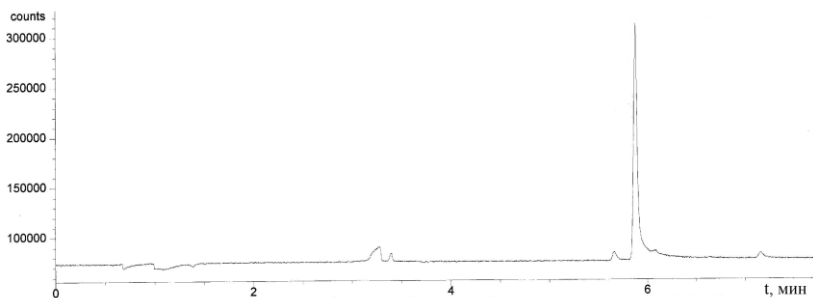


Рис. 1. Хроматограмма триметилсилильного производного *O*-изопропилметилфосфоната ( $C = 5,0 \times 10^{-4}$  мг/см<sup>3</sup>).

При оценке линейности отклика детектора найдено, что градуировочный график линеен в интервале концентраций  $2,5 \times 10^{-4}$  -  $2,5 \times 10^{-2}$  мг/см<sup>3</sup> и имеет следующий вид:  $y = 1,6 \times 10^9 x$ , где  $y$  – площадь пика,  $x$ , – концентрация *O*-изопропилметилфосфоната в растворе, мг/см<sup>3</sup>. Условия определения апробированы на пробах природной воды

методом введено-найденно с использование трех концентраций 0,1 и 1,0 и 10 мг/дм<sup>3</sup>. Массовую концентрацию искомого соединения  $C$ , (мг/дм<sup>3</sup>), рассчитывали по формуле:

$$C = \frac{C_p \times V_{np}}{0,5 \times V}$$

где  $C_p$  – концентрация *O*-изопропилметилфосфоната в анализируемом растворе, найденная по градуировочной характеристике, мг/см<sup>3</sup>;

$V_{np}$  – объем раствора для экстракции, мл;

$V$  – объем воды, взятой для анализа, дм<sup>3</sup>;

0,5 – коэффициент, учитывающий потери *O*-изопропилметилфосфоната при пробоподготовке.

В случае наличия в пробе высоких концентраций *O*-изопропилметилфосфоната, приводящих к перегрузке газохроматографической колонки, проводят разбавление пробы воды, которое учитывают в последующих расчетах.

### Выводы

Рассмотрено определение *O*-изопропилметилфосфоната в пробах природной воды методом ГХ-ПФД. Диапазон измеряемых массовых концентраций *O*-изопропилметилфосфоната составил от 0,1 до 10 мг/дм<sup>3</sup> с возможностью последующей разработки МВИ для контроля за содержанием *O*-изопропилметилфосфоната в пробах природной и очищенной сточной воды при проведении экологического контроля и мониторинга на объектах хранения и уничтожения химического оружия и на бывших предприятиях по производству отравляющих веществ. При этом время анализа одной пробы не превышает 2,5-3 часа, с учетом времени на пробоотбор и пробоподготовку.

### Литература

1. Hooijschuur E.W.J., Kientz Ch.E., Brinkman U.A.Th // J. Chromatogr. A. 2002. V. 982. P.177.
2. Kientz Ch.E. // J.Chromatogr. A. 1998. V. 814. P.1.

# ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГРИБНОГО ПИГМЕНТА ИНДОЛЬНОЙ ПРИРОДЫ

Юрасов Н.А.<sup>1</sup>, Цивилева О.М.<sup>2</sup>, Панкратов А.Н.<sup>1</sup>,  
Учаева И.М.<sup>3</sup>, Штыков С.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
410012 Саратов, ул. Астраханская, 83

<sup>2</sup>Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН  
410049 Саратов, проспект Энтузиастов, 13

<sup>3</sup>Саратовский государственный технический университет  
410054 Саратов, ул. Политехническая, 77  
E-mail: nik-yurasov@yandex.ru

Известно, что соединения индольной природы принимают участие в процессах роста и дифференцировки не только у растений (фитогормон индолил-3-уксусная кислота), но и у грибов. Однако в отношении класса грибов-базидиомицетов этот вопрос до сих пор остается практически не исследованным. Изучение роли соединений (в частности, оксиндола), отвечающих за пигментобразование и последующую дифференцировку клеток высших грибов, позволит расширить спектр фундаментальных знаний о регуляторных механизмах грибных культур.

В связи с этим целью настоящей работы явилось:

1. Выращивание образцов на синтетических средах культивирования и приготовление экстрактов культуральной жидкости высшего гриба - базидиомицета *Lentinula edodes* (шиитакэ), штамм F-249.

2. Получение на основе экстрактов образцов для хромато-масс-спектрометрического исследования соединений, синтезируемым грибом при его культивировании в присутствии индола и триптофана.

3. Выявление направления биохимической трансформации индольных соединений в процессе метаболизма.

## Приготовление образцов

Образцы (табл. 1) мицелия гриба *Lentinula edodes* выращивали глубинным способом на синтетической среде (*D*-глюкоза - 50 ммоль/л, *L*-аспарагин - 10 ммоль/л) при температуре 26 °С в течение 28 суток в присутствии индола или *L*-триптофана. По завершении процесса культивирования фильтраты культуральных жидкостей обрабатывали этилацетатом. Экстракт упаривали досуха при температуре 35 °С.

Таблица 1

**Общая характеристика образцов**

Номер образца	Добавка	Характеристика посевного материала
1	Индол, 0.001 г/л	–
2	Индол, 0.001 г/л	Холодовой шок
3	Индол, 0.1 г/л	–
4	Индол, 0.1 г/л	Холодовой шок
5	<i>L</i> -Триптофан, 0.1 г/л	–
6	<i>L</i> -Триптофан, 0.1 г/л	Холодовой шок

**Проведение анализа**

Хромато-масс-спектрометрический метод позволяет не только разделять сложные смеси веществ на отдельные компоненты с помощью хроматографической колонки, но также с высокой степенью вероятности идентифицировать по принципу “отпечатков пальцев” и количественно определять индивидуальные компоненты с помощью масс-селективного детектора. Анализ экстрактов мы проводили на газовом хромато-масс-спектрометре Finnigan (Trace DSQ). Образцы растворяли в чашке Петри в этилацетате, вводили в хроматограф.

Таблица 2

**Оптимальные условия хромато-масс-спектрометрического анализа**

Варьируемые параметры анализа	Характеристики и значения параметров методики
Подвижная фаза (ПФ)	Гелий 99.995 %-ной чистоты
Скорость потока ПФ	1.2 мл/мин
Марка хроматографической колонки	Restek Stabilwax, 30 м (0.25 мм, 0.25 мкм)
Время анализа	55.00 мин.
Температурная программа	10 мин при 150 °С; нагрев 2 °С/мин до 220 °С и термостатирование при 220 °С в течение 10 мин
Температура инжектора	290 °С
Температура источника ионов	200 °С
Диапазон сканирования (Full Scan)	50-300 а.е.м.
Энергия электронов	70 эВ
Режим газопотока	Splitless
MS Transfer Line	250 °С.
Время включения филамента	4.00 мин
Объем анализируемой пробы	1 мкл
Библиотека масс-спектров	NIST 2.0

Найдены оптимальные условия разделения смеси веществ в этилацетате (х.ч.) (табл. 2).

В рамках выполненной работы были выделены органические вещества, вероятность обнаружения которых составила более 90 %.

### Результаты анализа

В образцах № 3 и 4 обнаружены: 1) индол (время удерживания 27.05 мин); 2) оксиндол (фталимидин) (время удерживания 42.15 мин).

На рис. представлены хроматограмма (А) и масс-спектры индола (В) и оксиндола (С) (для образца № 3).

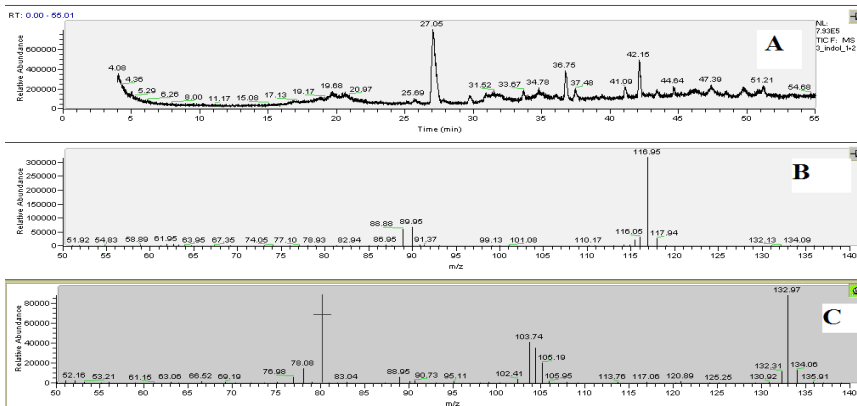


Рис. 1. Хроматограмма и масс-спектры соединений, найденных в анализируемом экстракте (образец 3).

Кроме того, в образце № 4 присутствует 1-(4-аминофенил)-1-пропанон (4'-аминопропиофенон) (время удерживания 31.97 мин).

Принимая значения калибровочных коэффициентов веществ одинаковыми, мы оценили молярное соотношение компонентов по площади хроматографических пиков. **Образец № 3.** Индол : оксиндол = 5 : 1. **Образец № 4.** Индол : оксиндол : 4'-аминопропиофенон = 36 : 6 : 1.

В образцах № 1, 2, 5, 6 не обнаружено конкретных химических соединений. Наблюдаемые на хроматограммах пики проявляются на уровне шума.

Таким образом, в образцах с добавкой индола (в достаточно высокой концентрации) нами зарегистрировано образование продукта его метаболизма - оксиндола. Общепринято мнение о том, что индольные производные грибов - продукты трансформации триптофана. Выявленный нами путь деградации индола для базидиомицетов не был известен.

# ТЕТРАЦИАНОЭТИЛИРОВАННЫЕ КЕТОНЫ В РЕАКЦИЯХ С ТРЕТИЧНЫМИ АМИНАМИ

**Беликов М.Ю.**

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова  
428015, Чебоксары, Московский пр. 15  
E-mail: [belikovmil@mail.ru](mailto:belikovmil@mail.ru)

CN-кислотные свойства тетрацианоэтилированных кетонов были продемонстрированы на нескольких примерах. Для производных алкил(циклоалкил)кетонов – 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов были описаны взаимодействия с реактивами Гриньяра, ксантогенатами [1,2], аммиаком [3]. Производные  $\alpha$ -галогенкетонов – 3-ацил(ароил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрилы известны в реакциях с спиртовыми, ацетатами [4,5]. Данные о взаимодействии тетрацианоэтилированных кетонов с аминами ограничиваются работой о взаимодействии 1-(2-оксоциклогексил)этан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов с диэтиламинем [6].

Продолжая исследования взаимодействий аддуктов тетрацианоэтилена и кетонов с N-нуклеофилами, нами были использованы третичные амины (триэтиламин и уротропин). Найдено, что соединение (**1**) при реакции с третичными аминами в результате кислотно-основных взаимодействий переходит в 4-арил-4-оксо-1,1,2,2-тетрацианобутан-1-иды (**2a,b**). Существование аналогичных структур с однозарядными катионами металлов и ионом аммония показано в работах [1-3]. Соединения (**2a,b**) являются неустойчивыми и при выдерживании на воздухе или при небольшом нагревании твердофазно превращаются с элиминированием циановодорода, результатом чего является образование 4-арил-4-оксо-1,1,2-трицианобут-2-ен-1-идов (**3a,b**).

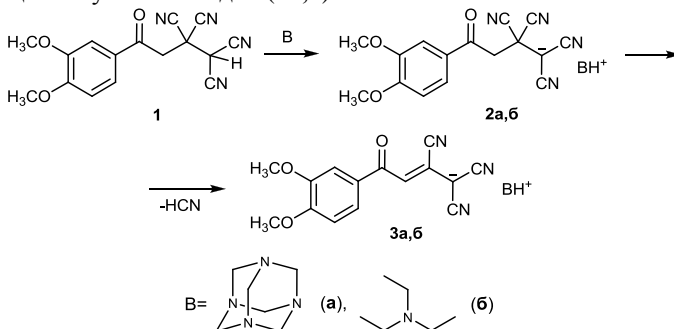


Схема 1. Синтез 4-арил-4-оксо-1,1,2-трицианобут-2-ен-1-идов **3**

Превращение такого рода были показаны нами недавно на примере взаимодействия соединений типа (**1**) с аммиаком в неводной среде при пониженной температуре [3].

При исследовании отношения циклопропана (**4**) к третичным аминам было найдено, что продуктами данной реакции являются 2-ароил-1,1,3,3-тетрацианопропеныды (**5a,б**).

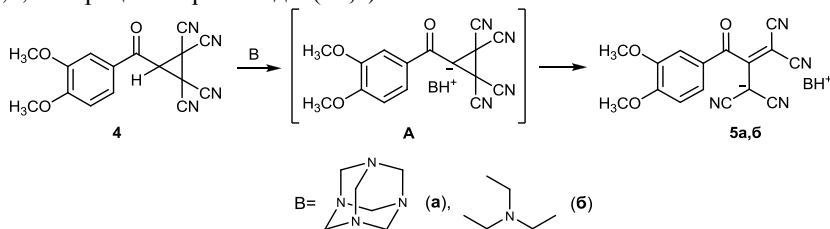


Схема 2. Получение 2-ароил-1,1,3,3-тетрацианопропеныдов **5**

Вероятно в данном случае амин, выступающий в качестве основания, отрывает достаточно кислый протон при циклопропановом кольце соединения (**4**), что приводит к циклопропилкарбаниону **A**. Затем осуществляется раскрытие трехчленного цикла и образование конечных соединений (**5a,б**). Такой результат взаимодействия согласуется с данными работ [4, 5], где была продемонстрирована достаточно высокая подвижность протона циклопропанового кольца, содержащего пять электроноакцепторных групп, в реакциях с алкоголятами и ацетатами.

Строение соединений (**3,5**) подтверждено с использованием методов ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии.

Литература

1. Насакин О.Е., Лукин П.М., Николаев Е.Г. ЖОрХ. 1987. Т 23. С. 659.
2. Николаев Е.Г. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М. 1985. 24 с.
3. Беликов М.Ю., Ершов О.В., Еремкин А.В., Каюков Я.С., Насакин О.Е. ЖОрХ. 2010. Т. 46. С. 604.
4. Бардасов И.Н., Каюкова О.В., Каюков Я.С., Ершов О.В., Насакин О.Е., Тафеенко В.А. ЖОрХ. 2009. Т. 45. С. 1340.
5. Бардасов И.Н., Каюкова О.В., Каюков Я.С., Ершов О.В., Насакин О.Е., Беликов М.Ю. ЖОрХ. 2007. Т. 43. С. 1568.
6. Беликов М.Ю., Ершов О.В., Еремкин А.В., Каюков Я.С., Насакин О.Е. ЖОрХ. 2010. Т. 46. С. 621.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ



(проект 10-03-97013-р\_поволжье\_a).

## ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИЗЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ $\text{Cu(II)}$ С АМИНОКИСЛОТАМИ

**Брехова Н.А., Джурасва О.А., Варыгина О.В., Селифонова Е.И.,  
Чернова Р.К.**

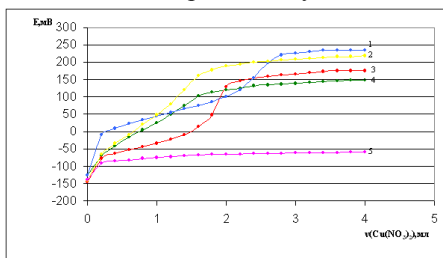
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
Институт химии, ОНИ наноструктур и биосистем  
410012. г. Саратов, Астраханская, 83  
E-mail: [chernov-ia@yandex.ru](mailto:chernov-ia@yandex.ru)

Незаменимые  $\alpha$ -аминокислоты относятся к низкодентатным лигандам и оценить возможность их применения как титрантов в комплексонометрии можно, основываясь на значениях констант устойчивости их хелатов, выборе оптимальных условий комплексообразования, подборе соответствующих индикаторов.

Комплексообразование  $\alpha$ -аминокислот с ионами металлов представляют также интерес для биохимии, поскольку некоторые из них обладают противоопухолевой активностью; моделируют активные центры металлоферментов; способствуют пониманию процессов ассимиляции тяжелых металлов в организме человека.

Известно, что наиболее устойчивые комплексные соединения образует  $\text{Cu(II)}$  с аминокислотами (аланин, аспарагиновая кислота и др.). Нами проведено рН-потенциометрическое изучение комплексообразования в системах  $\text{Cu(II)}$ -аминокислоты (глицин, аланин и др.) в широком интервале кислотности и установлено образование двух комплексов  $\text{Cu(AK)}$  и  $\text{Cu(AK)}_2$ , что согласуется с известными литературными сведениями.

Основываясь на полученных данных, нами применен  $\text{Cu}$ -селективный индикаторный электрод для титрования водных растворов 18  $\alpha$ -аминокислот. Титрантом служил 0,05 М раствор  $\text{Cu(NO}_3)_2$  (рис.1).



1 - цистеин; 2-аргинин;  
3-лизин; 4- гистидин;  
5-валин, серин,  
глутаминовая кислота,  
аспарагиновая кислота,  
фенилаланин, тирозин,  
треонин, пролин,  
лейцин, изолейцин,  
триптофан, аланин, глицин,  
метионин (не титруются).

Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования аминокислот

раствором  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  с Cu-селективным электродом:  $c(\text{AK})=c(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)=0,05\text{M}$

Установлена высокая избирательность определения, т.к. из 18 аминокислот только 4 хорошо оттитровываются нитратом меди. Дальнейшие исследования показали, что титрование цистеина не позволяет получить сходимые результаты, по-видимому, вследствие неустойчивости его водных растворов, поэтому для целей анализа эта система не представляет большого интереса. Напротив, гистидин, лизин и аргинин при титровании солями меди показали хорошую сходимость результатов. Исследовано 5 буферных смесей различного состава. Оптимальной выбрана боратная буферная смесь ( $\text{pH}=6,67$ ). Методом бионных потенциалов оценена селективность. Построен градуировочный график определения гистидина в смеси с валином, серином, глутаминовой кислотой, аспарагиновой кислотой, фенилаланином, тирозином, треонином, пролином, лейцином, изолейцином, триптофаном, аланином, глицином, метионином (рис. 2).

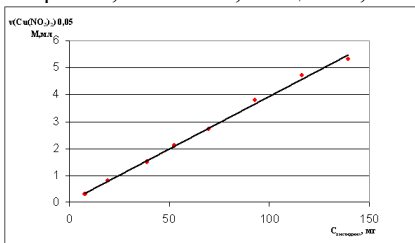


Рис. 2 Градуировочный график определения гистидина в смеси 14 аминокислот

Таблица 1  
Определение гистидина в смесях аминокислот методом «введено»-«найдено»

Введено $C_{\text{гистидина}}$ , мг	Найдено $C_{\text{гистидина}}$ , мг	Погрешность, %	Средняя погрешность, %
54	59	8,75	7,25
70	77	10,39	
85	93	9,09	
93	97	4,30	
116	105	9,68	
78	77	1,29	

Кривые титрования имеют явно выраженные два скачка, свидетельствующие о ступенчатом комплексобразовании, что в определенной мере затрудняет нахождение точки эквивалентности и обуславливает погрешность определения на уровне 2-10%. Однако, учитывая высокую селективность определения, можно рекомендовать простой и доступный экспрессный полуколичественный способ оценки

содержания гистидина в смесях аминокислот, применяемых как добавки к кормам животных.

## **ТЕСТ МЕТОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

**Воронов И.И., Покоева И.В.**

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
E-mail: voronovii@gmail.com

Среди множества токсичных веществ антропогенного происхождения наиболее опасными являются вещества группы ПАУ (полиароматические углеводороды). Группа ПАУ объединяет вещества, для которых характерно наличие в химической структуре трех и более конденсированных бензольных колец. Образуются ПАУ в процессе сгорания нефтепродуктов, угля, дерева, мусора, пищи, табака и чем ниже температура в устройстве для сжигания, тем больше образуются ПАУ [1]. Вместе с продуктами сгорания ПАУ поступают в воздух, при комнатной температуре все ПАУ – твердые, кристаллические вещества. Температуры их плавления близка к 200 °С, а давление насыщенных паров очень мало. При охлаждении горячих газов, содержащих ПАУ, вещества эти должны конденсироваться и оседать в зоне их выбросов. На расстоянии нескольких километров от угольной ТЭС поверхность почвы загрязнена ПАУ. Но большая часть ПАУ уносится на дальние расстояния в виде аэрозолей. Прекрасным адсорбентом для ПАУ являются сажевые частицы. На 1 см<sup>2</sup> сажевой поверхности могут разместиться ~10<sup>14</sup> молекул ПАУ. Это и приводит к тому, что загрязненный сажевым аэрозолем воздух городов содержит количество ПАУ больше, чем соответствующие давлению насыщенного пара этих веществ [2].

ПАУ – типичные экотоксиканты. Наиболее токсичным среди ПАУ является бензо[а]пирен, который используется в качестве маркера загрязнения ПАУ. В силу наличия канцерогенных характеристик у многих ПАУ и их возрастающей концентрации в окружающей среде, является целесообразным понизить концентрацию либо полностью нейтрализовать их везде, где это возможно. Широкая распространенность ПАУ и их присутствие в низких концентрациях диктуют необходимость разработки быстрых чувствительных тест-методов.

Биологическая функция антител, заключающаяся в образовании прчных специфических иммунных комплексов, и возможность

получения антител в необходимых количествах является основой иммунохимических методов анализа. Моноклональные мышинные антитела, специфические к бенз[а]пирену были предоставлены проф. Д. Кнопфом (Технический университет г. Мюнхен, Германия).

Из-за сходности по структуре пирена с бенз[а]пиреном, первый использовали для приготовления конъюгата. Конъюгат был получен классическим способом синтеза пептидной связи - с помощью реакции Вудворда, основанной на использовании карбодиимидов [3]. Реакция с участием дициклогексилкарбодиимида протекает в несколько стадий. (Рис.1) Первая стадия – активация карбоксильной группы пиренбутановой кислоты. Вторая стадия – реакция с аминогруппами пероксидазы хрена (NH<sub>2</sub>-Protein).

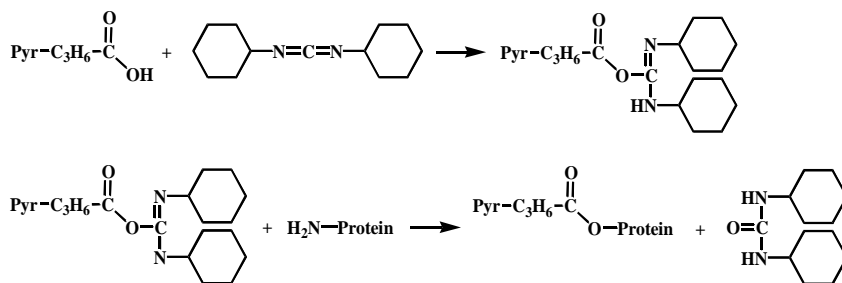


Рис.1. Синтез конъюгата.

Приготовленный конъюгат очищали с помощью хроматографической колонки Сефадекс G-25, работающей по принципам эксклюзионной хроматографии.

Пероксидаза хрена была выбрана в качестве ферментной метки по нескольким причинам: 1) высокая специфичность и удельная каталитическая активность фермента, позволяющая обнаруживать ферментативную метку в низких концентрациях; 2) доступность ферментов; возможность получения достаточно чистых ферментных препаратов, сохраняющих высокую ферментативную активность после химической модификации при получении конъюгата; 3) стабильность в оптимальных условиях взаимодействия антигена с антителом; 4) простота и чувствительность метода определения концентрации фермента.

Для определения бенз[а]пирена использовали трубку емкостью 1 мл, в которую помещали детектирующий иммунослой, представляющий собой смесь геля с привитыми антителами и геля без антител. Гель с

ковалентносвязанными антителами готовили на основе сефарозы с активированными CNBr группами [4]. Гель без антител также был приготовлен на основе сефарозы, активные группы которой были блокированы глицином.

Приготовленную смесь (200 мкл) помещали на пористый фильтр (фрит) в основании колонки; сверху иммунослоя помещали еще один фрит. Поскольку бенз[а]пирен в воде малорастворим стандартные растворы готовили в присутствии ацетонитрила (10 %).

Через колонку с детектирующим иммунослоем пропускали 1 мл стандартного раствора. После отмывки к носителю добавляли меченный конъюгат, который взаимодействовал со свободными антиген-связывающими центрами иммунослоя. После проведения инкубации регистрировали ферментативную активность на носителе, которая находится в обратной зависимости от концентрации определяемого антигена.

Количество специфических антител варьировали с помощью изменения разведения геля с привитыми антителами. Для каждой комбинации готовили 3 колонки: колонка с гелем без антител, для определения возможно присутствующего неспецифического связывания, искажающего результаты теста; колонка с гелем, через которую пропускали раствор с конъюгатом (холостая проба); колонка, которую последовательно насыщали раствором, содержащим аналит, и затем, раствор с конъюгатом. Добивались различия в интенсивности и времени развития окраски колонки с пропущенной холостой пробой и раствора с бенз[а]пиреном. Подобрав оптимальные условия, удалось добиться чувствительности в 10 нг/мл.

Прорабатывая метод, подбирая оптимальные условия и метки, можно разработать высокочувствительный тест-метод для определения ПАУ в полевых условиях концентраций близких и меньших установленных предельных допустимых по нормам СанПин или ВОЗ [5].

#### Литература

1. Коломиец А.Ф. Полихлорполициклические ксенобиотики // Успехи химии. 1991. №3. С. 536-544.
2. Fetzer, J. C. The Chemistry and Analysis of the Large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons // Polycyclic Aromatic Compounds, Vol. 27, Is. 2 March 2007, P. 143 – 162,
3. Химическая энзимология: Учебник / С.Д. Варфоломеев. – М.: Изд. ц. «Академия», 2005 – 480с.
4. Остерман Л.А. Хроматография белков и нуклеиновых кислот. М.: Наука, 1985. 536с.
5. WHO (2003) Polynuclear aromatic hydrocarbons in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/59)

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ СТРОНЦИЯ(II) КОМПОЗИТНЫМ МАТЕРИАЛОМ НА ОСНОВЕ КАЛИКС[6]АРЕНА

Григорова А.В., Беликов К.Н.

НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины  
61001, г. Харьков, пр. Ленина 60  
E-mail: [grigorova@isc.kharkov.com](mailto:grigorova@isc.kharkov.com)

Как известно, катионы стронция обладают низкой комплексообразующей способностью, поэтому для их эффективного извлечения из водных объектов необходимо использовать полифункциональные экстрагенты: краун-эфиры или каликсарены. Использование макроциклических соединений значительно упрощает процедуру анализа.

Применение сорбционного метода позволяет эффективно решать ряд аналитических задач, связанных с концентрированием и разделением элементов при определении их малых содержаний. В данной работе в качестве сорбента использовали композитный материал на основе каликс[6]арена импрегнированного в полимерную матрицу сополимер стирола и дивинилбензола для извлечения Sr(II).

Изучение сорбционных характеристик проводили в статических условиях при комнатной температуре. Для подбора оптимальных условий сорбционного концентрирования Sr(II) была исследована зависимость степени сорбции от pH водной фазы в широком интервале pH (2,0-8,5). Для этого в серию растворов с одинаковой концентрацией стронция 1 мг/л добавляли одинаковое количество (0,10 г) сорбента и необходимое значение pH устанавливалось добавлением разбавленных растворов HCl или NH<sub>3</sub> (значение pH раствора измеряли после установления равновесия на pH-метре pH-150), после растворы встряхивали 30 мин при помощи шейкера, далее растворы отфильтровывали через фильтр «синяя лента». Остаточную концентрацию ионов стронция в растворе после сорбции определяли атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой TRACE SCAN Advantage, производитель Thermo Jarrell Ash, (США). Содержание элемента в фильтрате выясняли до исследования процесса десорбции, поэтому количество сорбированного элемента находили как

разницу между количеством введенного в пробу элемента и количеством несорбированного элемента в фильтрате. Как видно из рис. 1 оптимальный интервал рН находится в диапазоне 4,5-5,5. Процент сорбции при этом значении кислотности равен 90 %.

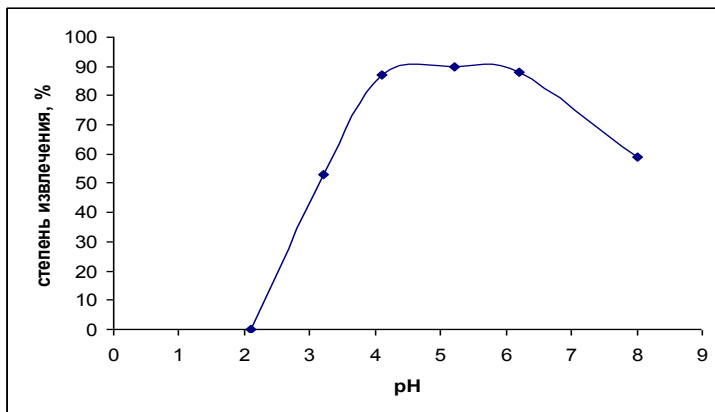


Рис. 1 Зависимость степени извлечения Sr от pH среды

При статическом режиме необходимо достаточное время для полного концентрирования ионов металла из объема раствора. Изучение влияния времени контакта фаз на сорбцию проводили в постоянном перемешивании при помощи шейкера. Установлено, что время достижения равновесия в системе «сорбент - раствор соли стронция(II)» для сорбента составляет 1 ч.

В оптимальных условиях на композитном сорбенте изучено влияние концентрации ионов  $Sr^{2+}$  на сорбцию. Сорбционная емкость сорбента (СЕС) характеризует максимальное количество ионов металла, извлекаемого навеской данного сорбента из определенного объема модельного раствора в оптимальных условиях. Для определения СЕС проводили сорбцию в приготовленной серии растворов с одинаковым содержанием сорбента (0,10 г) и различным возрастающим содержанием элемента (0,005-0,5 мг), при значениях pH, которые отвечают оптимальным условиям сорбции. Величину СЕС по элементу определяли графическим способом. Для этого строили изотерму сорбции в виде зависимости  $A=f[C]$ , где  $A$  – емкость сорбента (мг/г),  $[C]$  - равновесная концентрация Sr в водной фазе (мг/л). Резкий подъем на

изотерме в области низких равновесных концентраций катиона металла свидетельствует о высокой избирательности сорбента к катиону (рис. 2).

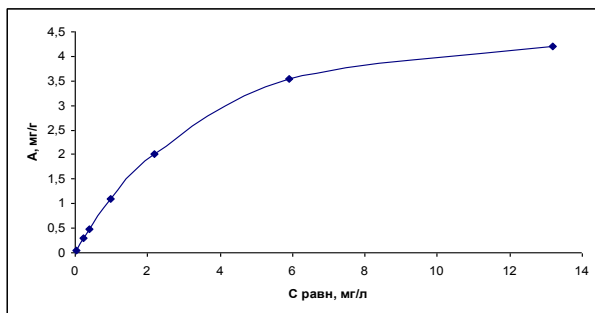


Рис.2. Изотерма сорбции ионов стронция при температуре 21 °С

Экспериментальные результаты по определению изотерм сорбции металлов обрабатывали с помощью уравнения Ленгмюра [1] и уравнения Фрейндлиха [2], записанного в линейной форме:

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{K_L A_\infty} + \frac{C}{A_\infty},$$

$$\log A = \log K_F + \frac{1}{n} \log C,$$

где  $C$  – равновесная концентрация иона металла в растворе (мг/л),  $A$  – равновесная сорбционная емкость (мг/г),  $A_\infty$  – максимальная сорбционная емкость (мг/г),  $K_L$  – константа Ленгмюра (л/мг),  $K_F$  – константа Фрейндлиха (мг/г),  $n$  – константа изотермы Фрейндлиха, показывающая интенсивность сорбции.

Значения параметров, входящих в уравнения моделей, а также коэффициенты корреляции представлены в табл. 1.

Таблица 1

Константы изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха

Модель Ленгмюра			
Катион металла	$K_L$ , л/мг	$A_\infty$ , мг/г	$R^2$
$Sr^{2+}$	8.25	5.34	0.992
Модель Фрейндлиха			
Катион металла	$K_F$ , мг/г	$n$	$R^2$
$Sr^{2+}$	1.11	1.35	0.982



Значения коэффициентов корреляции ( $R^2$ ), приведенные в табл.1 показывают, что сорбция исследованных ионов металла наилучшим образом описывается моделью Ленгмюра. что соответствует образованию мономолекулярного сорбционного слоя и все сорбционные места обладают равной энергией сорбции.

#### Литература

1. Saeed M.M., Ahmed M. Retention, kinetics and thermodynamics profile of cadmium adsorption from iodide medium onto polyurethane foam and its separation from zinc bulk// *Anal. Chim. Acta* – 2004. – 525. - P. 289-297.
2. Wong Y.C., Szeto Y.S., Cheung W.H. Equilibrium studies for acid dye absorption onto chitosan // *Langmuir* - 2003. - 19. - P. 7888-7894.

# СПЕКТРОСКОПИЯ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ В АНЛИЗЕ ВИЗУАЛИЗИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОФОРЕГРАММ АМИНОКИСЛОТ

Иванов Д.Н., Пысина М.В., Селифонова Е.И., Косырева И.В,  
Чернова Р.К.

Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского  
E-mail: [chernov-ia@yandex.ru](mailto:chernov-ia@yandex.ru)

Визуализация разделенных зон на твердой матрице необходима в листовой хроматографии (ТСХ, бумажной) и при электрофоретических разделениях многих биологически активных веществ. От характера реакций, протекающих на твердой матрице, зависит подбор оптимальных условий аналитического разделения и определения веществ. Известно, что для рассеивающих объектов, у которых направление светового луча внутри слоя матрицы многократно изменяется в результате многочисленных отражений и преломлений твердыми частицами, закон Бугера-Ламберта-Бера не применим. Это связано с ослаблением светового потока не только вследствие поглощения света определяемым веществом, но и рассеяния. В этом случае спектроскопия диффузного отражения позволяет определять количество вещества в твердой фазе по минимуму отражения аналогично фотометрическому анализу растворов.

В этом случае количественное определение основано на сравнении степени отражения света исследуемым и стандартным рассеивающим образцом при длине волны максимального поглощения света определяемым веществом. Применение спектроскопии диффузного отражения важно также для изучения особенностей протекания аналитических реакций в твердой фазе по сравнению с раствором.

Нами проведено электрофоретическое разделение аминокислот (АК) (табл. 1) на целлюлозной матрице с последующей визуализацией выделенных зон с помощью нингидрина и его композиций с ионами металлов.

Параметры эффективности разделения некоторых  $\alpha$ -аминокислот Таблица 1.

АК	pH=2,6			
	U	W	N	H
аргинин	5,3	2,1	101,91	0,052
глицин	3,2	1,2	113,78	0,628
серин	1,2	1,4	11,76	0,102
пролин	2,0	0,8	100,00	0,020
цистеин	1,6	1,0	40,96	0,039
изолейцин	1,8	1,2	36,00	0,050
аспарагиновая кислота	0,8	1,1	8,46	0,094
фенилаланин	0,7	1,2	5,44	0,128
триптофан	0,6	1,2	4,00	0,150

Согласно табл. 1, учитывая наибольшую подвижность аргинина можно полагать, что он будет отделяться от смеси следующих аминокислот: глицина, серина, пролина, цистеина, изолейцина, аспарагиновой кислоты, фенилаланина, триптофана.

Установлено, что характерные спектры диффузного отражения продуктов реакции исследованных аминокислот с нингидрином имеют широкую полосу в области 500 - 620 нм, что совпадает с характером электронных спектров поглощения этих продуктов в водных средах (рис. 1). Это свидетельствует о родственном протекании реакции взаимодействия нингидрина с АК как в растворе, так и в твердой матрице.

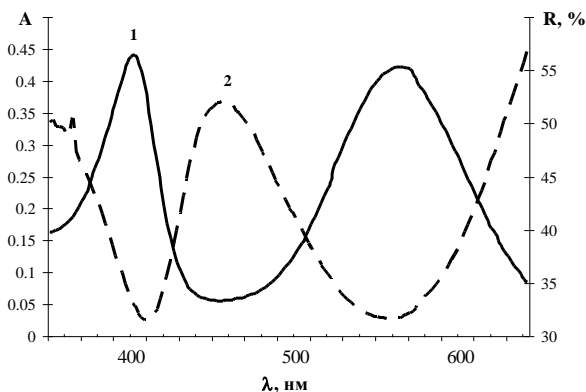
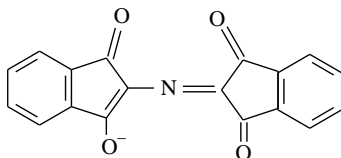
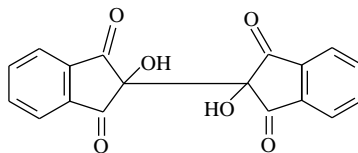


Рис. 1. Спектры поглощения в водном растворе (1) и диффузного отражения на бумажном носителе (2) продуктов взаимодействия аргинина с нингидрином

Предварительные исследования показали, что реакция протекает по сложному механизму с вероятными продуктами:



Дикетогидринденкетогидринамин



Гидриндантин

Наличие двух продуктов реакции, относительное содержание которых варьирует в зависимости от условий протекания реакции, существенно влияет на погрешность градуировочной характеристики, следовательно на количественное определение аминокислот.

С целью оптимизации условий количественного определения аминокислот по визуализированным зонам электрофореграмм, нами проведено изучение взаимодействия аминокислот (на примере аргинина) с композициями нингидрин-ионы металлов на твердой поверхности целлюлозной матрицы.

Полученные спектры диффузного отражения (в виде функции Гуревича-Кубелки-Мунка) приведены на рис. 2.

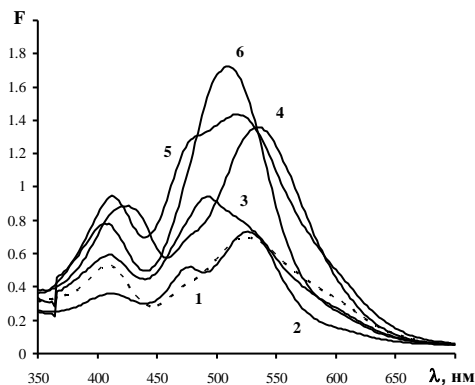


Рис. 2. Спектры диффузного отражения в виде функции Гуревича-Кубелки-Мунка продуктов взаимодействия в системах аргинин - нингидрин - ионы металлов (бумажный носитель)  
(1 – металл отсутствует, 2 – Cu(II), 3 – Zn (II), 4 – Pb (II), 5 – Co (II), 6 – Cd(II))

Как следует из представленного рис. 2, образующиеся продукты реакции (преимущественно два) в зависимости от характера иона металла, имеют разные значения  $\lambda_{\max}$ , что свидетельствует о наличии донорно-акцепторного взаимодействия между ионом металла и продуктами реакции нингидрина с аминокислотами. Исключение составляет соединение кадмия с гидриндантинном. Наличие одной, достаточно узкой высокоинтенсивной полосы ( $\lambda_{\max} = 508$  нм) в спектре диффузного отражения позволяет рекомендовать для визуализации аминокислот композицию нингидрин - соль кадмия (II). Изучено влияние анионов и концентрационного интервала смешения компонентов. Градуировочный график для аргинина, построенный в интервале нанограммовых концентраций, имеет узкий коридор погрешности и свидетельствует о возможности его применения для экспрессного цветометрического определения соответствующих аминокислот после их электрофоретического отделения.

# КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА ФАРМПРЕПАРАТОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УЛЬТРА МИКРОКОЛИЧЕСТВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

**Кочура Д.М., Степанова М.А.**

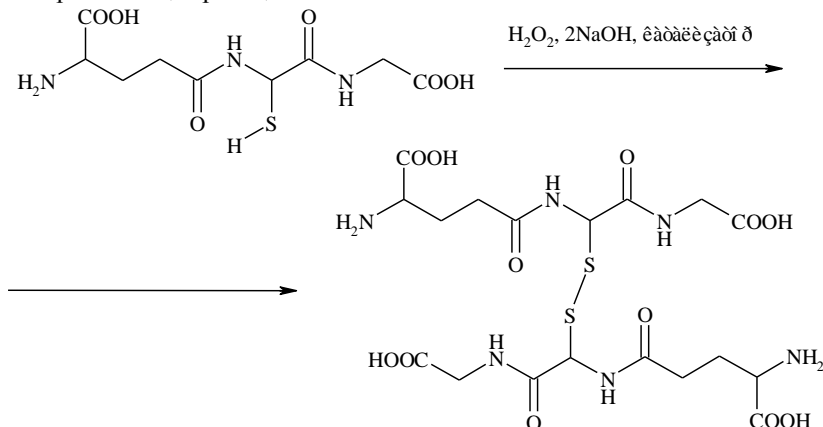
Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
190013, Санкт-Петербург, Московский пр.26

E-mail: [zcaryg@gmail.com](mailto:zcaryg@gmail.com)

Существующие методы анализа фармпрепаратов на содержание тяжелых и/или биологически активных металлов требуют сложного и дорогостоящего оборудования или сложных методов пробоподготовки образцов.

Нами разработана методика и отработаны условия определения тяжелых металлов в фармпрепаратах кинетическим методом на основе модельной реакции [1,2] окисления трипептида глутатиона ( $\gamma$ -N-глутамил-N-цистеинил-глицин, GSH) до гексапептида, содержащего дисульфидную сшивку (GSSG) и контроля протекания реакции методом ВЭЖХ (детектирование при 220 нм, колонка Kromasil 100-5C18, элюэнт - раствор 2% ацетонитрила, 0,1% трифторуксусной кислоты, в 0,2M сульфата аммония, поток 1 мл/мин, петля 20 мкл).

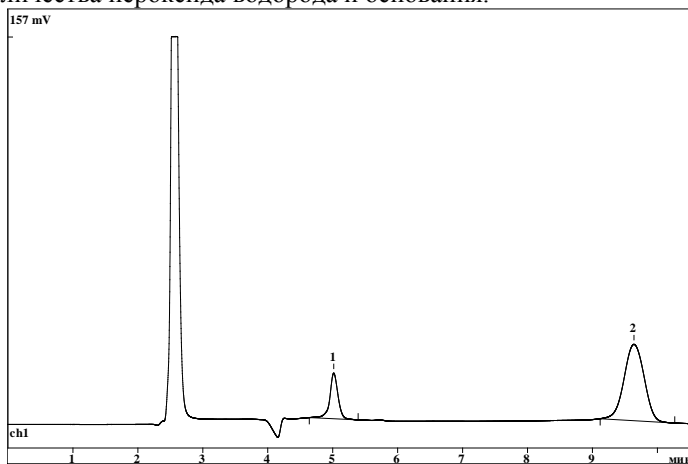
Протекающая реакция может быть описана схемой:



где роль катализатора выполняют координационные соединения тяжелых металлов, содержащиеся в анализируемом препарате. Реакция

подчиняется кинетическому уравнению псевдопервого порядка по концентрации катализатора.

Были подобраны оптимальными условиями для проведения модельной реакции: ацетатный буфер (рН – 6.0), стехиометрические по GSH количества пероксида водорода и основания.



Типичные хроматограммы для системы GSH – GSSG в ацетатном буфере:  
1 – GSH; 2 – GSSG

Концентрацию тяжелых металлов оценивали по приращению окисленной формы глутатиона за определенный временной интервал.

Метод является достаточно чувствительным ( $\sim 10^{-6}$  -  $10^{-11}$  М комплексов металлов на пробу) и позволяет проводить анализ без предварительной пробоподготовки, прямо из продажных растворов фармпрепаратов. Метод был отработан на промышленно выпускаемом фармпрепарате «Глутоксим» (ЗАО «ВАМ», Санкт-Петербург, Россия).

#### Литература

1. Лавров К.Ю., Еремин А.В., Беляев А.Н., Симанова С.А. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2008. № 3. С. 37–42.
2. Еремин А.В., Антонов В.Г., Панина Н.С., Беляев А.Н., Симанова С.А. // Росс. хим. журнал (Журнал РХО им. Д.И.Менделеева). 2009. Т. LIII. № 1. С. 135-140

# ЭКСТРАКЦИЯ ГЕПАТОПРОТЕКТОРНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДОЙ В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

**Никитченко Н.В.<sup>1</sup>, Платонов И.А.<sup>1</sup>, Онучак Л.А.<sup>1</sup>,  
Куркин В.А.<sup>2</sup>, Арутюнов Ю.И.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Самарский государственный университет  
443011, г. Самара, ул. Ак. Павлова, д.1

<sup>2</sup>Самарский государственный медицинский университет  
443099, Самара, ул. Чапаевская, 89  
E-mail: navinita@mail.ru

Разработка и создание совершенно новых лекарственных форм (препаратов) на основе лекарственных растений находят своё развитие в фармпроизводстве всё в большей степени.

Препараты, применяемые для профилактики и лечения заболеваний печени в основном представлены гепатопротекторами расторопши пятнистой. Для производства лекарственных препаратов используют экстракты данного растения. Очевидно, что химический состав, эффективность лечебного действия, а также качество фармпрепарата на основе лекарственных растений напрямую зависят от технологии извлечения биологически активных веществ в виде экстрактов [1]. Вместе с тем, разработка экстракционных технологий, отвечающих принципам «зеленой химии» является актуальной задачей современной химии [2]. Одной из таких технологий является экстракция субкритической водой (ЭСВ), предложенная в настоящей работе.

Изучение процесса экстракции гепатопротекторных соединений из плодов расторопши пятнистой субкритической водой в проточном режиме, определение количества извлекаемых компонентов, при использовании данного метода, а также сравнение его с традиционной спиртовой экстракцией являлось целью работы.

Экстракцию субкритической водой в динамическом режиме проводили с использованием установки, схема которой представлена на рисунке 1.

Для оценки эффективности экстракции водой в субкритическом состоянии было проведено сравнение ее с традиционной экстракцией 95%-этанолом.

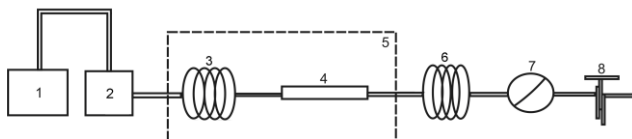


Рис. 1. Схема установки для экстракции субкритической водой:  
 1 - сосуд с водой; 2 - насос высокого давления; 3 - капилляр предварительного нагрева воды; 4 - экстрактор; 5 - термостат; 6 - охлаждаемый капилляр; 7 - манометр; 8 - регулятор давления

Экстракцию субкритической водой проводили при температурах 75, 100, 150 и 250°C и давлении 12,5 МПа.

Экспериментально установлено, что эффективность экстракции увеличивается с ростом температуры и максимальное извлечение биологически активных соединений (БАС) наблюдается при температуре 250°C.

В таблице 1 представлены данные по количественному извлечению исследованных БАС субкритической водой заданного объема в проточном режиме при различных температурах. Объем затраченного элюента (измеренный при комнатной температуре и атмосферном давлении) во всех случаях составил 300 см<sup>3</sup>.

Таблица 1.

Количество гепатопротекторных БАС, извлеченное субкритической водой в проточном режиме при различных температурах в расчете на 1 грамм исходного сырья (P=12,5 МПа)

Температура ЭСВ, °С	Таксифолин (мг/г сырья)	Силикрестин (мг/г сырья)	Силидианин (мг/г сырья)	Силибин (мг/г сырья)	Сумма БАС (мг/г сырья)
75	2,2	10,1	1,3	0,8	14,4
100	4,2	17,1	2,4	3,5	27,2
150	3,9	17,8	3,3	4,7	29,7
250	3,6	17,5	3,7	6,1	30,9

Как видно из представленных в таблице данных, максимальное извлечение силибина и силидианина наблюдается при 250°C, а таксифолина и силикрестина - при температуре 150°C. Есть основание полагать, что эти вещества менее термически стабильны, чем силибин и силидианин и они частично разлагаются при температуре выше 150°C.

На рисунке 2 представлены экспериментальные данные по количественному извлечению таксифолина, силикрестина, силидианина



и силибина экстракцией субкритической водой и экстракцией 95%-м этанолом.

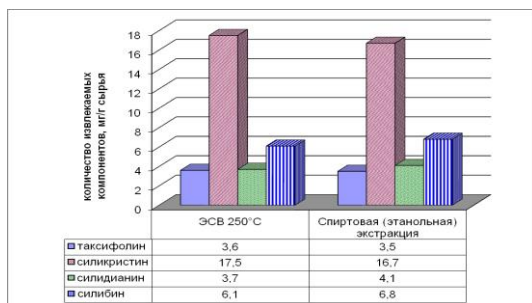


Рис. 2. Количество извлекаемых компонентов при использовании различных методов экстракции

Как видно из рисунка 2, эффективность ЭСВ при извлечении таксифолина, силикристина, силидианина и силибина из расторопши пятнистой при 250°С и давлении 12,5 МПа сопоставима со спиртовой экстракцией. Однако, используя метод ЭСВ, можно получать субстанции гепатопротекторных препаратов, не содержащие следов токсичных примесей, присутствующих в органическом экстрагенте.

Таким образом, в результате проведенного исследования:

- предложена методика извлечения гепатопротекторных биологически активных соединений (таксифолина, силикристина, силидианина и силибина) из плодов расторопши пятнистой динамической экстракцией субкритической водой;
- установлено, что в изобарных условиях ( $P=12,5$  МПа) с ростом температуры от 75 до 250°С суммарное количество извлекаемых гепатопротекторных БАС из плодов расторопши пятнистой увеличивается;
- показано, что эффективность ЭСВ при температуре 250°С и давлении 12,5 МПа не уступает традиционной жидкостной экстракции этанолом.

#### Литература

1. Ревельский И.А., Глазков И.Н. СКФ-ТП. 2008. Т. 3. №2. С. 70.
2. Галкин А.А., Лунин В.В.. Успехи химии. 2005. Т. 74. Вып. 1. С. 24.

Работа выполнена в рамках проекта №02.740.11.0650 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

## ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЬБУМИНА

Птицкая С.А., Смирнова Т.Д.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83  
E-mail: Ptitskaya89@mail.ru

Альбумин по своей структуре является биополимером, состоящим из звеньев аминокислот. Среди различных видов альбумина выделяют бычий сывороточный альбумин (BSA), который используется в лабораторной практике и применяется в качестве биостимулятора. Небольшие количества BSA обнаружены в коровьем молоке и гематогене. На основе бычьего альбумина изготавливают буферные растворы, применяющиеся для стабилизации ферментов, предотвращения их адгезии на поверхности пробирок и наконечников, в ферментативных реакциях, где недопустимо присутствие нуклеаз. Вышеперечисленное подчеркивает необходимость в контроле за содержанием альбумина в продуктах питания и лабораторных препаратах. Для определения альбумина широко используют различные тест-системы [1] и флуоресцентный анализ [2]. Известна тест-система для определения альбумина в моче в диапазоне концентраций до 100 мг/л. [1]. Недостатком метода является высокая стоимость анализа. Предложен простой и экспрессный, высокочувствительный флуориметрический метод определения альбумина, основанный на измерении интенсивности сенсibilизированной флуоресценции лантаноидов [2].

Целью настоящей работы является изучение влияния бычьего сывороточного альбумина (BSA) на флуоресцентные свойства хелатов лантаноидов с органическими основаниями.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что спектр поглощения BSA имеет максимум при 280 нм (рис.1а). Спектр флуоресценции ( $\lambda_{\text{возб}} = 330$  нм), представленный на рис.1б, характеризуется полосой с  $\lambda_{\text{фл}} = 340$  нм, что обусловлено присутствием в биополимере молекулы триптофана.

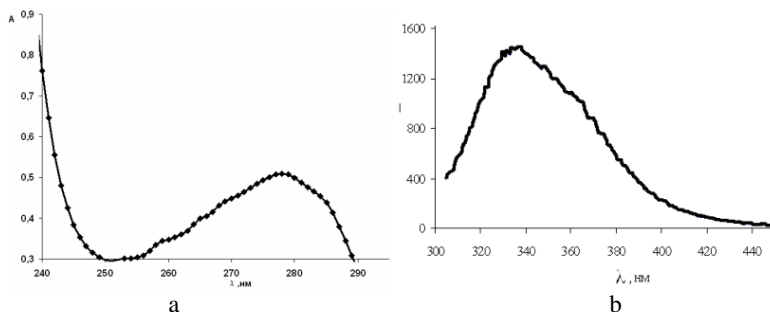


Рис 1.Спектры поглощения(а) и флуоресценции (б) BSA.

Обладая флуоресцентными и комплексообразующими свойствами, BSA может выступать в качестве сенсбилизирующего агента по отношению к ионам лантаноидов. Установлено, что эмиссия лантаноида в комплексах BSA-Eu<sup>3+</sup> незначительна (рис.2), а с Tb<sup>3+</sup> и Sm<sup>3+</sup> - практически отсутствует. Поэтому для дальнейших исследований был выбран хелат Eu<sup>3+</sup>. Известно, что в присутствии второго лиганда интенсивность сенсбилизированной флуоресценции бинарных хелатов увеличивается благодаря уменьшению доли безызлучательной потери энергии в связи с вытеснением молекул воды из координационной сферы иона металла. В качестве второго лиганда нами апробированы органические основания – триоктилфосфиноксид (ТОФО), 1,10-фенантролин (Фен), ЭДТА, теноилтрифторацетон (ТТА). Установлено, что максимальный сигнал флуоресценции наблюдается в присутствии ТТА, который увеличивает эмиссию Eu<sup>3+</sup> - BSA в 32 раза. Такое значительное увеличение флуоресценции связано с переносом энергии возбуждения с ТТА на ион металла.

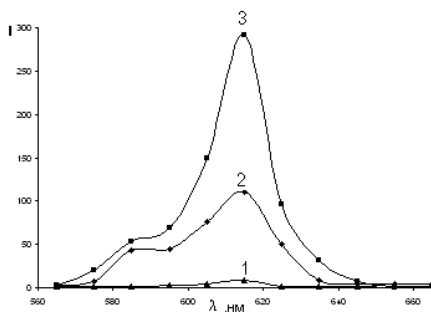


Рис.2 Спектры флуоресценции хелатов Eu<sup>3+</sup>-BSA(1),Eu<sup>3+</sup>-ТТА(2), Eu<sup>3+</sup>-BSA-ТТА(3)  
(C<sub>Eu<sup>3+</sup></sub>=1\*10<sup>-5</sup>,C<sub>ТТА</sub>=5\*10<sup>-5</sup>,C<sub>BSA</sub>=60мкг/мл)

Поглащая электро–магнитное излучение, ТТА переходит в возбужденное синглетное состояние, затем, в результате интеркомбинационной конверсии - в триплетное. Энергия последнего передается на резонансный уровень лантаноида, излучающего характерную для него флуоресценцию [3]. BSA, являясь биополимером, сольбилизирует гидрофобный хелат в глобулу белка, что уменьшает долю безызлучательных потерь энергии и приводит к дополнительному возрастанию интенсивности сенсibilизированной флуоресценции.

Найдены оптимальные условия получения аналитического сигнала, который зависит от кислотности среды и максимален при pH 7.5-8.0 концентрациях  $\text{Eu}^{3+}$   $1 \cdot 10^{-5}\text{M}$ , ТТА  $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ . Проведенные исследования позволили предложить флуориметрическую методику определения BSA, основанную на измерении сенсibilизированной флуоресценции хелата европия с ТТА. Некоторые метрологические характеристики представлены в табл.1

Таблица 1.

Некоторые метрологические характеристики методики определения BSA.

Уравнение градуировочного графика ( $I=a \cdot C+b$ )	$y=3,02x+117$
Кoeffициент регрессии, $R^2$	0.992
Диапазон определяемых концентраций, мкг/мл	4,0 - 60
Предел обнаружения, мкг/мл	1.7

Методика апробирована на препарате «Буферный раствор «Бычий сывороточный альбумин». Результаты определения представлены в таблице 2. Погрешность определения  $S_r= 0.1$ . Правильность установлена методом «введено-найдено»

Таблица 2.

Результаты определения BSA в препарате «Буферный раствор «Бычий сывороточный альбумин» ( $n=3$ ,  $p=0.95$ ,  $t_{\text{табл}}=4.3$ ) .

Заявлено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	$t_{\text{расч}}$	$S_r$
20	$25.4 \pm 2.45$	3.4	0.1

#### Литература

1. Карягина И.Ю., Слепышева В.В., Козлов А.В. Экспресс-метод количественного определения белка в моче // Кл. лаб. диагн. 1996. Вып.6. С.27-28
2. Jiang C., Luo L. Spectrofluorimetric determination of human serum albumin using doxycyclin-europium probe. //Analytica Chimica Acta. 2004. V. 506. P.171-175
3. Arnaud N., Georges J. Comprehensive study of the luminescent properties and lifetimes of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  chelates with various ligands in aqueous solutions influence of agents, the surfactant and the energy level of the ligand triplet. //Spectrochim.Acta. Pt. A. 2003. V.59. P.1829-1840.

## ВЫБОР УСЛОВИЙ УЧЕТА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АТМОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ, СОБРАННЫХ НА ФИЛЬТР, ПРИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ

**Ставицкая М.В., Кондратьев А.А., Коржова Е.Н., Смагунова А.Н.**

Иркутский государственный университет,  
г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1  
E-mail: [rfa@chem.isu.ru](mailto:rfa@chem.isu.ru)

Рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА) эффективно используется для определения неорганических компонентов в атмосферных аэрозолях, собранных на фильтр. Переменность химического состава и массы нагруженных фильтров диктуют необходимость изыскания способов их учета. Целью настоящей работы является выбор условий компенсации ненасыщенности образца на правильность результатов анализа с помощью рассеянного рентгеновского излучения.

Исследования выполнены с помощью синтетических многокомпонентных образцов, имитирующих экспонированные аспирационные фильтры, которые изготавливали по оригинальной технологии [1]. Они представляли собой тонкие органические пленки, содержащие определяемые компоненты в виде мелкого порошкового материала («носитель» аналитов). Поверхностная плотность ( $P_s$ ) излучателей варьировала от 3 до 16 мг/см<sup>2</sup>, что соответствует реальной нагруженности фильтров.

Влияние химического состава и  $P_s$  образца на интенсивность ( $I_p$ ) рассеянного излучения изучали с помощью математического планирования эксперимента [2]. В качестве факторов использовали содержания  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $PbO$ ,  $ZnO$  в порошковом «носителе» аналитов, где наполнителем служил  $SiO_2$ . Химический состав образцов задавали с помощью матрицы планирования дробного пятифакторного эксперимента. Откликом являлись интенсивность фона, измеренная рядом с аналитической линией определяемого элемента, интенсивность когерентно ( $I_{кг}$ ) и некогерентно ( $I_{нкг}$ ) рассеянного первичного излучения (трубка с W-анодом). Зависимость  $I_p$  от изучаемых факторов аппроксимировали линейным полиномом. Для примера приведены нормированные модели, полученные для  $I_p$ , измеренной рядом с ZnK $\alpha$ - и MoK $\alpha$ -линиями; интенсивностей  $I_{кг}$  и  $I_{нкг}$  и отношения  $I_{кг}/I_{нкг}$ ; а также коэффициенты вариации  $V_v$ , характеризующие воспроизводимость измерений отклика;  $\Delta a_j$  – доверительные интервалы коэффициентов:

ZnKα: $y=1+0,021Ca+0,007Pb+0,013Zn+0,354m$	$\Delta a_j=0,006$ ( $V_B=1,7\%$ )
MoKα: $y=1-0,014Al+0,011Ca+0,263m$	$\Delta a_j=0,006$ ( $V_B=1,8\%$ )
$I_{K\alpha}$ : $y=1-0,010Al-0,004Ca+0,008Pb+0,291m$	$\Delta a_j=0,004$ ( $V_B=1,1\%$ )
$I_{HK\alpha}$ : $y=1-0,012Al-0,007Fe-0,018Ca+0,008Pb+0,320m$	$\Delta a_j=0,003$ ( $V_B=0,8\%$ )
$I_{K\alpha}/I_{HK\alpha}$ : $y=1+0,003Fe+0,008Ca-0,032m$	$\Delta a_j=0,003$ ( $V_B=0,7\%$ )

Полученные модели показали, что для ненасыщенных образцов переменной массы ( $m$ ) основной вклад вносят эффекты, связанные с изменением  $P_s$  излучателя: с увеличением толщины излучающего слоя в 3 раза величина  $I_p$  возрастает на 26-35% в зависимости от  $\lambda_p$ ; а для отношения  $I_{K\alpha}/I_{HK\alpha}$  – вклад этого фактора не превышает 3%. Для образцов с узкими вариациями  $P_s$  величина  $I_p$  зависит от длины волны ( $\lambda_p$ ), на которой регистрируется рассеянное излучение, и содержания элементов пробы, имеющих близко расположенные аналитические линии. Эти данные показывают, что рассеянное излучение может быть использовано для компенсации влияния физико-химических характеристик ненасыщенных образцов на результаты РФА.

Провели исследования по выбору оптимальной градуировочной функции  $\eta=I_p/I_p=f(A_i)$ , где  $A_i$  - содержание аналита  $i$  в образцах. «Носителем» аналитов являлась смесь соединений  $V_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $PbSO_4$ ,  $SiO_2$  и  $CaCO_3$ ; их содержание в образцах изменялось в 20-190 раз. Сопоставили результаты РФА при выражении величины  $A_i$  через массу ( $M_i$ ) элемента  $i$  и его процентное содержание ( $C_i$ ) в пробе. В таблице для примера приведены коэффициенты вариации  $V_0$ , характеризующие погрешности результатов РФА, при определении ванадия и свинца с использованием градуировочных функций вида:

$$A_i = a_0 + a_i \cdot \eta_i + a_i \cdot \eta_i^2, \quad (1)$$

$$A_i = a_0 + \eta_i \cdot (a_i + \sum_{j=1}^n a_{ij} \cdot \eta_j + a_{im} \cdot m), \quad (2)$$

где  $a_0$ ,  $a_i$ ,  $a_{ij}$  - коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов с помощью проб известного состава;  $j$  – мешающие компоненты пробы.

Как видно, при использовании уравнения (1) (классический способ стандарта-фона) систематические погрешности, возникающие под действием изучаемых факторов, достигают 40%. Когда стандартизирующим параметром является  $I_{HK\alpha}$  и интенсивность фона, измеренная рядом с аналитической линией, более эффективным является уравнение (2) с введением поправки на массу образца; дополнительный учет содержания элементов  $j$  не уменьшает величину  $V_0$ . При этом наименьшую погрешность результатов РФА обеспечивает применение параметра  $I_{HK\alpha}$ . Преимущество его использования также заключается в том, что скорость счета на некогерентном пике гораздо выше, чем на тормозных участках рентгеновского спектра, что

улучшает воспроизводимость результатов анализа. Способ выражения содержания  $A_i$  аналита мало влияет на величину  $V_0$ ; при введении поправки на массу излучателя для обоих аргументов переменную можно задавать в виде  $m$ , или  $1/m$ . При использовании отношения  $I_{кг}/I_{нкг}$  в качестве стандартизирующего параметра введение данной поправки мало эффективно. Как показали приведенные выше модели, это связано с тем, что величины  $I_{кг}$  и  $I_{нкг}$  зависят от физико-химических свойств ненасыщенных образцов практически одинаково.

Оценка погрешности результатов анализа

Аналитический параметр	Уравнение	Поправка	$A_i$	Значение $V_0$ (%) для элемента	
				V	Pb
$I_i/I_p$	1	-	$C_i$ (%)	23	24
			$M_i$ (мкг)	36	29
	2	m	$C_i$ (%)	15	7,9
			$M_i$ (мкг)	15	7,4
		j	$C_i$ (%)	22	25
			$M_i$ (мкг)	34	29
		1/m	$C_i$ (%)	14	6,7
			$M_i$ (мкг)	13	10
$I_i/I_{нкг}$	1	-	$M_i$ (мкг)	43	35
	2	m		10	7,9
		j		43	36
$I_i/(I_{кг}/I_{нкг})$	1	-		17	9,2
				13	9,1
	2	m		15	9,3
		j			

Примечание: j – V, Fe, Zn, Pb

Таким образом, для анализа ненасыщенных образцов, к которым относятся экспонированные фильтры, можно рекомендовать комбинированный вариант способа стандарта-фона с учетом вариации массы образца (уравнение (2)).

#### Литература

1. Коржова Е.Н., Смагунова А.Н., Кузнецова О.В., Козлов В.А. Способ изготовления стандартных образцов атмосферных аэрозолей, нагруженных на фильтр // Патент РФ № 2239170 от 27.10.04.
2. Смагунова А.Н., Карпукова О.М.. Методы математической статистики в аналитической химии. - Изд-во: ГОУ ВПО «Иркутский государственный университет». - 2008. - 339 с.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОГЕСТЕРОНА МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ ПОДВИЖНЫХ ФАЗАХ

Сорокина О.Н.<sup>1</sup>, Атаян В.З.<sup>2</sup>, Белая Е.В.<sup>2</sup> Сумина Е.Г.<sup>2</sup>,

<sup>1</sup>Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова  
410012, г.Саратов, Театральная пл.,1

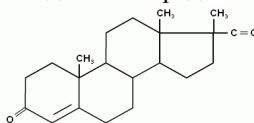
<sup>2</sup>Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского  
410012 г.Саратов, ул. Астраханская, дом 83  
E-mail: [Sorokina-O-N@yandex.ru](mailto:Sorokina-O-N@yandex.ru)

Ключевая роль гормонов в регуляции процессов жизнедеятельности человека определяет значение эндокринологии как одной из фундаментальных медико-биологических наук. Ранняя диагностика, профилактика и лечение тяжелых заболеваний сердечнососудистой, эндокринной систем, регулирование обменных процессов в человеческом организме требуют постоянного контроля за содержанием гормонов, вырабатываемых различными органами, а также оценки качества гормональных лекарственных препаратов.

Цель данной работы заключается в разработке методик определения женского полового гормона прогестерона в лекарственных формах методами жидкостной планарной и колоночной хроматографии.

В качестве стандарта в работе использовали гормон прогестерон, выпускаемый ОАО “Дальхимфарм”, Россия.

Структурная формула соединения представлена ниже:



Стандартный раствор прогестерона с концентрацией  $2.5 \cdot 10^{-3}$  г/мл готовили растворением точной навески препарата в 1 мл хлороформа. Рабочие растворы готовили разбавлением стандартного в ацетонитриле. При хроматографировании в качестве водно-органических подвижных фаз использовали смеси: вода-этанол, вода-*i*-пропанол, вода-ацетонитрил. Модификаторами подвижных фаз служили  $\beta$ -циклодекстрин ( $\beta$ -ЦД), растворенный в 8 М мочеvine и водные мицеллярные растворы анионных, катионных и неионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) (додецилсульфат натрия (ДДС.), цетилтриметиламмоний бромид (ЦТА), Твин X-100).



Исследование проводили методами восходящей тонкослойной хроматографии (ТСХ) на коммерческих пластинах Сорбфил (Россия), Полиамид, RP-18 (Германия) с последующей идентификацией образующихся зон на видеоденситометре «Сорбфил» (Краснодар) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на жидкостном хроматографе марки «Аквилон» Стайер со спектрофотометрическим детектором, на хроматографической колонке с неполярным сорбентом С18 (Phenomenex, США).

**Влияние природы неподвижной фазы** на хроматографическое поведение исследуемых веществ показано на рис. 1. Из полученных данных видно, что в водно-органических ПФ на неполярной пластине RP – 18 хроматографическая зона сорбата более компактна. На пластинках Сорбфил и Полиамид хроматографические зоны имели нечеткий вид: слабо окрашены, границы размыты, особенно в случае использования пластин Сорбфил. В связи с этим, последующие исследования проводились на обращено-фазовых пластинах.

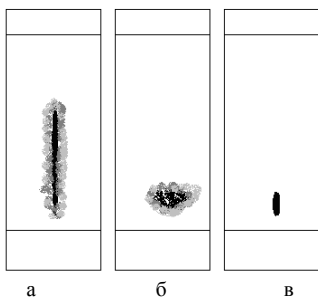


Рис. 1. Хроматограммы прогестерона на неподвижных фазах различной природы. ПФ: ацетонитрил-вода (50:50).  $C_R=2.5 \cdot 10^{-3}$  г/мл. НФ: а – Сорбфил, б – Полиамид, в – RP-18.

**Влияние природы и концентрации ПАВ и  $\beta$ -циклодекстрина.** С целью повышения эффективности и селективности было исследовано хроматографическое поведение прогестерона в ПФ на основе ПАВ. Установлено, водные растворы кПАВ и нПАВ не пригодны для определения прогестерона, так как исследуемое соединение остается на линии старта. ДДС проводит к движению хроматографической зоны прогестерона по поверхности сорбента. С увеличением концентрации ДДС в ПФ значения подвижности ( $R_f$ ) сорбата сначала возрастают, затем стабилизируется (рис. 2). Причиной, возможно, является усиление связывания прогестерона (R) с мицеллярной подвижной фазой вследствие концентрационного сдвига равновесия  $R + M_{mc} \leftrightarrow R(M_{mc})$  ( $M_{mc}$  – мицелла,  $R(M_{mc})$  – мицелла ПАВ с солюбилизированным

сорбатом). Далее, по-видимому, достигается состояние насыщения. В отличие от водно-органических подвижных фаз хроматографование в мицеллярных ПФ позволяет использовать пластины Сорбфил. (рис. 2).

Исследования показали, что ПФ на основе  $\beta$ -ЦД непригодны для определения прогестерона, так как независимо от концентрации  $\beta$ -ЦД сорбат остается на линии старта.

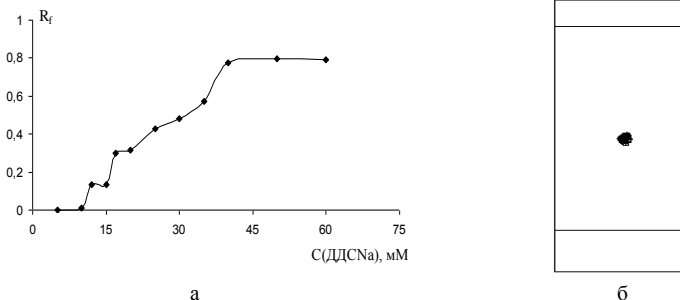


Рис. 2. Зависимость подвижности прогестерона от концентрации ДДС (а), хроматограмма прогестерона (б). ПФ: Сорбфил. ПФ: 25мМ раствор ДДС.  $C_R=2.5 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл}$ .

### Практическое применение мицеллярных ПФ.

На основании выбранных оптимальных условий разработаны методики количественного определения прогестерона в лекарственных препаратах “Депо-провера” и “Дюфастон” методами мицеллярной ТСХ (М ТСХ) и мицеллярной ВЭЖХ (М ВЭЖХ). Обработка результатов по  $t$ - и  $F$ -критериям показала отсутствие систематической ошибки. Результаты определения представлены в таблице 1. Относительное стандартное отклонение  $S_r$  не превышает 3,5 %.

Таблица 1.

Результаты определения прогестерона в лекарственных препаратах методами ТСХ и ВЭЖХ ( $n=3$ ,  $P=0.95$ ).

Объект исследования	Содержание основного вещества по паспорту	Найдено, мг/мл			
		М ТСХ	$S_r$	М ВЭЖХ	$S_r$
“Депо-провера”	150 мг/мл	148±9	0.024	149±5	0.013
“Дюфастон”	10 мг/ табл.	9.3±0.8	0.035	9.7±0.7	0.030

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ, заявка № 08-03-00725.

## ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТИТАНОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

\* Сатаева С.С., Утебалиева Н.З.

\*Западно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жангир хана  
г. Уральск, ул. Жангир хана, 51  
Западно-Казахстанский инженерно-технологический университет  
г. Уральск, пр. Достык-Дружба, 208  
E-mail: sataeva\_safura@mail.ru

Одной из актуальных задач в потенциометрическом методе анализа является создание новых электродов, а также совершенствование известных индикаторных электродов, обладающих доступностью, дешевизной, простотой аппаратного оформления, длительным сроком службы.

Однако в последнее время в литературных источниках все реже упоминается использование твердотельных металлических электродов для потенциометрического анализа. В работе [1] проведены исследования с металлическими электродами (вольфрамовым, циркониевым, молибденовым, ниобиевым и т.д.) К таким электродам относится электрод, изготовленный из титана, благодаря своим уникальным свойствам: прочности, плотности, твердости, высокой устойчивости в агрессивных средах, склонностью к образованию устойчивых химических соединений с другими элементами.

В связи с этим целью работы явилось создание твердотельных электродов на основе металлического титана с заданными электроаналитическими и эксплуатационными характеристиками для определения некоторых катионов и комплексообразующих реагентов.

Исследованы электроаналитические характеристики: (электродная функция, рабочий интервал, время отклика, воспроизводимость) электродов на основе металлического титана в растворах различных солей и комплексообразующих реагентов.

При изучении поведения титанового электрода в растворах солей металлов обнаружено, что наилучшая чувствительность Ti электрода наблюдается в растворах катионов меди, хрома, никеля, цинка, кобальта, кадмия при концентрации  $1,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$ М, с крутизной электродной функции от 39 до 24 мВ/рС. Значения потенциалов на титановом электроде стабилизируются в течение 30-40 сек. [2].

Чувствительность металлического титанового электрода в растворах солей металлов можно объяснить специфической сорбцией ионов окислителей и протеканием на поверхности электрода окислительно-восстановительных реакций, приводящих к образованию поверхностного слоя, т.е. на поверхности электрода происходит восстановление сорбированных ионов до металлического состояния.

Исследованы также основные электроаналитические характеристики титанового электрода в растворах комплексообразующих реагентов: этилендиаминотетрауксусной кислоты, диэтилдитиокарбамата натрия, 8-оксихинолина, дитизона, пирокатехина и диметилглиоксима.

В результате полученных зависимостей потенциала титанового электрода от концентрации комплексообразующих реагентов установлено, что наилучшую функцию электрод показывает в растворах пирокатехина, диметилглиоксима, этилендиаминотетрауксусной кислоты и диэтилдитиокарбамата натрия. При этом электродная функция характеризуется крутизной  $105 \pm 3$ ;  $49 \pm 2$ ;  $28 \pm 2$  и меньшим временем отклика в растворах 8-оксихинолина и дитизона.

Электроаналитические свойства Ti-электрода в растворах комплексообразующих реагентов можно объяснить донорно-акцепторными свойствами пары титан-титрант. На поверхности металла за счет дефектов структуры для металлических мембран характерна специфическая сорбция доноров и акцепторов, в результате чего происходит изменение поверхностного заряда электрода, что, в свою очередь, оказывает влияние на изменение потенциала электрода.

Таким образом, обнаруженная чувствительность металлических титановых электродов к катионам различных металлов и комплексообразующим реагентам позволила сделать вывод о возможности применения его в качестве индикаторных в потенциометрическом анализе.

#### Литература

1. Кимстач В.А. Металлические электроды с модифицированной поверхностью в осадительном и комплексометрическом потенциометрическом титровании. // Дис. докт. хим. наук – Ростов- на – Дону. 1986. – С. 296.
2. Сатаева С.С., Кунашева З.Х., Мендалиева Д.К. Определение катионов цинка и кадмия методом прямой потенциометрии с использованием титанового электрода //Журнал Хабаршы – Вестник. Серия химическая. Алматы. – 2007. Т.49. № 5. – С.257-261.

## ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПИРЕНА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ИММУНОАФФИННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

Левина Н.А., Юрасов Н.А., Русанова Т.Ю.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
410012, Саратов, Астраханская, 83

E-mail: [nik-yurasov@yandex.ru](mailto:nik-yurasov@yandex.ru)

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) относятся к наиболее распространенным, приоритетным загрязнителям окружающей среды и обладают высокой канцерогенной и мутагенной активностью [1]. Чаще всего для определения ПАУ используют хроматографические методы анализа с предварительным концентрированием методом твердофазной экстракции. Перспективным способом концентрирования является использование иммуноаффинных колонок, содержащих золь-гель сорбенты с иммобилизованными специфичными антителами [2,3]. Принцип действия таких сорбентов заключается в высокоспецифичном связывании аналитов из пропускаемой пробы за счет иммунохимического взаимодействия антиген-антитело. Целью данной работы явилось получение золь-гель материалов на основе тетраметоксисилана (ТМОС), содержащих специфичные антитела к пирену, и оценка возможности их использования в качестве сорбентов иммуноаффинных колонок для выделения и концентрирования пирена из водных растворов с последующим флуориметрическим определением.

Золь-гель материалы получали путем перехода жидкого раствора ТМОС в гель в результате реакций гидролиза и поликонденсации. Для этого ТМОС смешивали с 2.5 мМ HCl (в молярном соотношении Si : H<sub>2</sub>O = 1 : 8) в присутствии 10 % полиэтиленгликоля, встряхивали в течение 1 мин и выдерживали в УЗ-ванне 30 мин. Затем добавляли равный объем раствора антител (10 мкг/мл, рН 7.4). Раствор перемешивали в течение 5 сек и оставляли на 10 мин до гелеобразования. Образовавшийся гель промывали фосфатно-солевым буферным раствором (ФСБ) и выдерживали в холодильнике под слоем ФСБ в течение 24 часов. Через сутки гель (0,27 г) размельчали и помещали в стандартную колонку для твердофазной экстракции между двумя пористыми фильтрами.

Эксперименты по сорбции пирена полученным золь-гель сорбентом осуществляли в динамических условиях. Водные растворы пирена, содержащие 10 % ацетонитрила, пропускали через колонку с помощью шприца со скоростью 1 капля в секунду. Затем колонку промывали фосфатно-солевым буферным раствором для удаления физически сорбированных примесей и далее элюировали пирен органическим растворителем, который разрушает иммунокомплекс антиген-антитело. На первом этапе работы показано, что при пропускании 1 мл раствора пирена с концентрациями от 10 до 500 нг/мл, через колонку, наполненную золь-гель сорбентом (50 мг в пересчете на сухой материал), пирен сорбируется практически полностью (степень извлечения  $98 \pm 2$ ). Далее выбраны оптимальные условия элюирования пирена из колонки. Показано, что практически полная десорбция пирена из колонки достигается при элюировании 2 мл ацетонитрила. Фактор концентрирования при пропускании 250 мл раствора пирена с концентрацией 0,5 нг/мл составил 100.

Концентрацию пирена в элюате определяли флуориметрически (спектрофлуориметр RF-5301, «SHIMADZU», Япония). Выбраны следующие оптимальные параметры регистрации сигнала флуоресценции:  $\lambda_{\text{возб.}} = 273$  нм,  $\lambda_{\text{фл.}} = 375$  нм, ширина щелей  $\Delta\lambda_{\text{возб.}} = 10$  нм,  $\Delta\lambda_{\text{исп.}} = 5$  нм. Спектр флуоресценции пирена представлен на рис. 1.

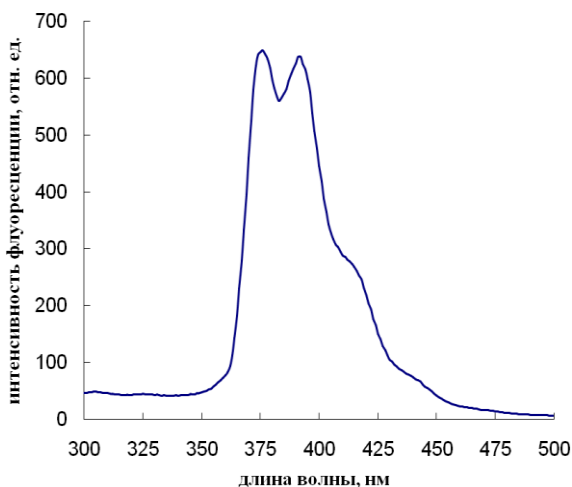


Рис. 1. Спектр флуоресценции пирена в ацетонитриле ( $C = 500$  нг/мл)

Градуировочная зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации пирена описывается уравнением  $y=(40 \pm 9) + (1,44 \pm 0,04)x$ . Коэффициент корреляции  $R^2$  составил 0,9995.

Метрологические характеристики флуориметрического определения пирена в стандартных растворах до и после концентрирования представлены в табл. 1. Разработанная методика применена для выделения и концентрирования пирена из водных объектов с последующим люминесцентным определением (табл. 3).

Табл. 2. Метрологические характеристики флуориметрического определения пирена в стандартных растворах

Метод	НГОС, нг/мл	ПрО, нг/мл	Sr
без предварительного концентрирования	5,0	1,5	0,03
с предварительным концентрированием	0,07	0,02	0,05

Табл. 3. Определение пирена методом флуориметрии с предварительным концентрированием на иммуноаффинной колонке

Введено (нг/мл)	Водопроводная вода		Талая вода	
	Найдено, (нг/мл)	Открываемость, %	Найдено, (нг/мл)	Открываемость, %
-	< 0,07	-	0,13	-
0,50	0,55 ± 0,08	110	0,6±0,1	120
5,0	4,8 ± 0,6	96	5,2±0,8	104

Имуноаффинные колонки могут быть регенерированы пропуском избытка органического растворителя и фосфатно-солевого буферного раствора. Разработанные колонки позволяют проводить до 12 циклов сорбция-десорбция без потери сорбционной активности.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты № 10-03-91168-ГФЕН<sub>a</sub> и № 08-03-00725.

#### Литература

1. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М.: Химия, 1996. 319 с.
2. Brenn-Struckhova Z., Cichna-Markl M., Bo1hm C., Razzazi-Fazeli E. Selective sample cleanup by reusable sol-gel immunoaffinity columns for determination of deoxynivalenol in food and feed samples // Anal. Chem. 2007. Vol. 79, p. 710-717.
3. Pulido-Tofino P., Barrero-Moreno J.M., Perez-Conde M.C. Analysis of isoprotruron at trace level by solid phase competitive fluoroimmunosensing after enrichment in a sol-gel immunosorbent // Anal. Chim. Acta. 2006. Vol. 562. P 122-127.

## **СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА (II) С КОРДИАМИНОМ И НИТРОЗО – R – СОЛЬЮ.**

**Ионова В.А., Хабарова О.В.**

Астраханский Государственный университет  
г. Астрахань, 414000, пл. Шаумяна, 1  
E-mail: valentinka86@yahoo.com

В работе проведено исследование условий комплексообразования кобальта(II) с кордиамином в присутствии органического реагента нитрозо – R – соль. Показано, что образование разнолигандного комплекса происходит при  $pH=8$ , оптимальные соотношения компонентов кобальт (II) – нитрозо – R – соль - кордиамин в комплексном соединении 1:2:2. Максимальное светопоглощение опплекса наблюдается при  $\lambda = 480$  нм. Линейная зависимость оптической плотности от концентрации кордиамина наблюдается в интервале 1,79 до 17,9 мкг/мл.

Качество лекарственного препарата определяется установлением его подлинности, определением его чистоты и количественным содержанием чистого вещества в препарате. Определение всех этих показателей составляет суть фармацевтического анализа, результаты которого для каждого отдельного препарата должны строго соответствовать требованиям Государственной фармакопеи.[3]

В качестве объекта исследования нами был выбран кордиамин (25% раствор никотиновой кислоты), препарат класса аналептиков, как наиболее доступный и часто применяемый при острых и хронических расстройствах кровообращения.[1,2]

В литературе имеется несколько методик определения группы лекарственных средств – производных пиридина, к каким относится кордиамин. Но недостаток их состоит в том, что все они направлены на определение целой группы лекарственных средств – никотиновой кислоты, никотинамида, кордиамина. Поэтому целью данной работы явилась разработка простой и селективной методики спектрофотометрического определения кордиамина.[4,5]

При исследовании реакции образования комплексного соединения кобальта (II) с нитрозо-R-солью и кордиамином в водном растворе было выяснено, что оптимальной средой для комплексообразования является щелочная среда ( $pH=8$ ). В этих условиях органический реагент (нитрозо-R-соль) имеет желтую окраску, максимум поглощения раствора нитрозо-R-соли наблюдается при 430 нм.



При введении в раствор нитрозо-R-соли кобальта(II) происходит изменение окраски, она становится оранжевой. В этих условиях наблюдается небольшой батохромный эффект, т. е. происходит смещение максимума спектра поглощения комплекса кобальта (II) с нитрозо-R-солью в длинноволновую область ( $\lambda_{\max}=440$  нм). При введении в двухкомпонентную систему Co(II)-нитрозо-R-соль лекарственного препарата кордиамина наблюдается существенный гиперхромный эффект ( $A_{\max}$  трехкомпонентного комплекса равна 0,682) и смещение  $\lambda$  в длинноволновую область на 40 нм.,  $\lambda_{\max}$  трёхкомпонентной системы равна 480 нм (оранжево-красная окраска).

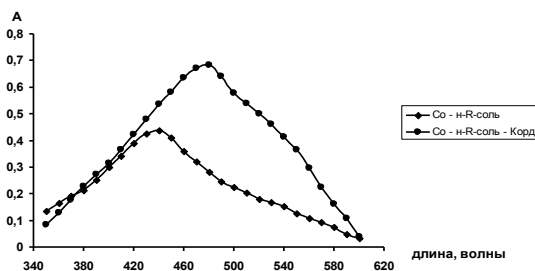


Рис. 1. Спектры поглощения.

- 1-  $C(\text{Co}^{2+})=1 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C(\text{н-R-соли})=2 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  
 2-  $C(\text{Co}^{2+})=1 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C(\text{н-R-соли}) = C(\text{Корд}) = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л, КФК-3, pH=8.0,  $l=1$  см.

Таким образом, можно считать, что кобальт (II) в присутствии нитрозо-R-соли образует с кордиамином комплексное соединение, которое может быть использовано для создания чувствительной методики определения кордиамина.

В ходе исследования влияния последовательности добавления реагентов было установлено, что порядок смешивания растворов на значения оптической плотности тройной системы не влияет.

Для определения оптимального pH раствора реакцию комплексообразования проводили на фоне аммиачно-буферных растворов, с pH от 3 до 11. Исследования показали, что максимальный выход комплексного соединения  $\text{Co}^{2+}$ -нитрозо-R-соль-коордиамин происходит при pH=8.0.

В процессе определения устойчивости комплексного соединения во времени было обнаружено, что оптическая плотность стабилизируется по истечении 90 минут. Все дальнейшие исследования проводились с учетом этого времени.

При исследовании молярного соотношения между Co (II) и кордиамином методом изомолярной серии определили следующее

стехиометрическое соотношение: Со (II) и кордиамин = 1:2 и Со (II): нитрозо-R-соль = 1:2. Таким образом, состав образующегося разнолигандного комплексного соединения  $Co^{2+}$ -нитрозо-R-соль-кордиамин соответствует 1: 2: 2.

Для определения содержания лекарственного препарата использовали метод градуировочного графика. Для этого измерения оптической плотности в процессе комплексообразования проводили при  $pH=8$  и при  $\lambda =480$  нм.

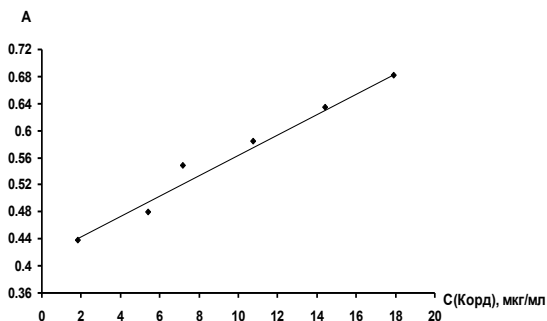


Рис.2. Градуировочный график для определения кордиамина.

$C(Co^{2+})=10^{-4}$  моль/л,  $C(н-R-соли)=2 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $\lambda=480$  нм,  $pH=8,0$ ,  $l=1$  см, КФК-3.

Как видно из представленного графика закон Бугера - Ламберта - Бера соблюдается в интервале концентраций от  $10^{-5}$  до  $10^{-4}$  моль/л. (или 1,79 – 17,9 мкг/мл).

Для расчета градуировочных характеристик использовали метод математической статистики. В итоге получили следующее уравнения градуировочной прямой для определения кордиамина:

$$y_i = (0,421 \pm 0,051) + (0,014 \pm 0,002)x_i$$

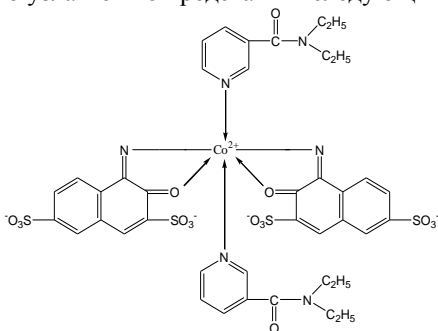
Для точного определения молярного коэффициента светопоглощения, а также расчета константы равновесия реакции комплексообразования методом Н.П. Комаря использовали данные изомолярных серий.

Результаты вычислений:

$$\mathcal{E}_{cp} = 7,49 \cdot 10^3; \beta_{обр.} = 1,03 \cdot 10^8; K_{нест.} = 9,7 \cdot 10^{-9}; pK_{нест.} = 8,01$$

Рассчитанное значение коэффициента светопоглощения ( $\mathcal{E}_{cp} = 7,49 \cdot 10^3$ ), указывает на достаточную чувствительность определения кордиамина по реакции образования комплексного соединения с кобальтом (II) и нитрозо-R-солью. По значению константы нестойкости ( $K_{нест.} = 9,7 \cdot 10^{-9}$ ) можно сделать вывод о средней устойчивости образующегося комплекса.

Учитывая экспериментально определенное соотношение кобальта(II), нитрозо-R-соли, кордиамина и литературные данные по способности металла к координации, определили оптимальное соотношение – Co(II) : нитрозо-R-соль: кордиамин = 1:2:2. Схему координационного узла можно представить следующим образом:



Катион  $\text{Co}^{2+}$  связывается с двумя функционально аналитическими группами реагента – нитрозо-R-соли, т. е. образует две координационные связи с кислородом и две ионные связи с азотом реагента. Взаимодействие кобальта с кордиамином происходит за счет донорно-акцепторной связи с азотом пиридинового кольца. Взаимодействие с азотом аминогруппировки менее вероятно, т.к. он блокирован объемными этильными радикалами. Удлинение сопряженной цепи при образовании тройной системы приводит к увеличению интенсивности окраски разнолигандного комплекса с кордиамином и батохромному эффекту, это позволило разработать чувствительную и селективную методику определения кордиамина.

Разработанная методика имеет преимущества по простоте и продолжительности определения по сравнению с фармакопейной методикой, сущность которой заключается в разрушении пиридинового цикла под действием 2,4-динитрохлорбензола, с образованием глутаконового альдегида.

#### Литература

1. Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта. - М.: Наука, 1965. - 260с.
2. Алтымышев А.А., Иванова В.С. Фармакологические свойства некоторых кобальтсодержащих препаратов, применяющихся в медицине и сельском хозяйстве. - Ф.: Илим, 1989. - 84с.
3. Глушенко Н.Н., Плетенева Г.В., Попков В.Н. Фармацевтическая химия, М.,Изд. центр «Академия» 2004. -384с.
4. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. -М.: Химия, 1983. - 224с.
5. Машковский М.Д., Лекарственные средства. – 15-е изд., перераб., испр. и доп. - М.: ООО «Издательство Новая Волна», 2005. - 1200с.

## **МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО КОНТРОЛЮ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПОЧВЕ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

**Муратов Д.Н., Стекольников Ю.А.**

Елецкий Государственный Университет им. И.А.Бунина  
399770, Липецкая обл., г. Елец, ул. Коммунаров, 28  
E-mail: tier84@inbox.ru

Результаты антропогенной деятельности человека в области сельского хозяйства угрожают развитию человечества. К негативным последствиям можно отнести многотонное производство средств защиты растений, в особенности пестицидов, которые можно отнести к высокотоксичным химическим веществам. Их применение даже в малых дозах на полях и с последующим попаданием в организм человека вместе с сельскохозяйственной продукцией может вызвать его мутацию в связи с кумулятивной способностью накопления в организме. Такие соединения обладают высокой химической стойкостью в окружающей среде или не всегда полностью разлагаются, легко распространяются в среде обитания человека и для них понятие “предельно допустимая концентрация” является условным, поскольку помимо отравляющего действия они воздействуют на иммунную систему, облегчая проникновение различных инфекций [1].

Целью настоящей работы являлась разработка эффективных методик определения в почве ряда пестицидов- гексахлорбензола, паратион-метила (метафоса), фенмедифама и десмедифама. Работу проводили методом добавлено/обнаружено.

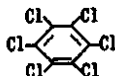
Отбор проб проводили в соответствии с “Унифицированными правилами отбора проб с/х продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов” (№2051-79).

Стандартные растворы пестицидов готовили в соответствии с инструкцией по применению стандартных образцов пестицидов. Градуировку прибора проводили согласно инструкции к прибору[2].

### **ГЕКСАХЛОРБЕНЗОЛ (ГХБ)**

ГХБ в смеси с другими препаратами используется в качестве протравителя семян в целях борьбы с заболеваниями пшеницы, ржи, гречихи и других культур. Кроме того, ГХБ является промышленным продуктом и он может присутствовать в виде промышленных отходов и в выбросах ряда производств.

Структурная формула:



Эмпирическая

формула:  $C_6Cl_6$

Молекулярная масса: 284,78

ГХБ - белое кристаллическое вещество со специфическим неприятным запахом, температура плавления 231 °С, температура кипения 309,4°С (возгоняется); плотность твердого вещества 2,044 г/см<sup>3</sup>, жидкого вещества 1,569 г/см<sup>3</sup> (236°С); давление пара (кПа): 0,13 (114,4°С), 8,00 (219,0°С), 101,37 (309,4°С)[3].

ГХБ не растворяется в воде, ограниченно растворяется при нагревании в этаноле, хлороформе, растворяется в бензоле.

ЛД<sub>50</sub> (доза отравляющего вещества, при которой гибнет половина подопытных) для крыс 10 000 мг/кг. Раздражает слизистые и кожу[4].

В России установлены следующие гигиенические нормативы:

-ПДК в в.р.з. 0,9 мг/м<sup>3</sup>; ПДК в почве 0,03 мг/кг; МДУ в зерне 0,01 мг/кг[5].

К навеске 10 г воздушно-сухой почвы в конической колбе на 100 мл добавить 25 мл о-ксилола и закрыть пробкой. Колбу поместить на водяную баню ( $t = 90^0$  С) и выдержать в течение 30 мин, после чего перемешать на аппарате для встряхивания 30 мин (при комнатной температуре). Центрифугировать 5 мин при 5000 об./мин, экстракт слить в чистый стакан на 50 мл и ввести в хроматограф 2 мкл раствора.

Условия хроматографирования. Хроматограф газовый "Кристаллюкс-4000М", снабженный ЭЗД. Колонка капиллярная ZB-5 длиной 30 метров и внутренним диаметром 0,32 мм фирмы phenomenex (США).

$t$  (испарителя)=230<sup>0</sup> С,  $t$  (колонки)=220<sup>0</sup> С,  $t$  (детектора)=250<sup>0</sup> С.

Расход газа через колонку (мл/мин): 25;

Поддув детектора (мл/мин): 30.

Давление газа-носителя (атм.): 0,71.

Параметр обработки - площадь.

Абсолютное время удерживания ГХБ – 4,84 мин; окно времени – 0,1 мин.

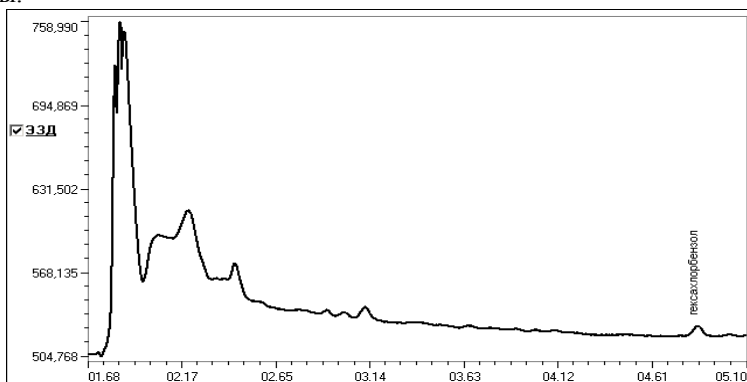
Используя предложенную методику можно отслеживать концентрации ГХБ в почве в 6 раз ниже уровня ПДК. Метрологическая характеристика метода представлена в табл. 1.

Таблица 1.

Метрологическая характеристика метода по ГХБ ( $p=0,95$ ;  $n=20$ )

Объект	Предел обнаружения мг/кг	Диапазон определяемых концентраций мг/кг	Среднее значение определения %	Стандартное отклонение S (+/-) %	Доверительный интервал среднего результата (+/-) %
почва	0,005	0,005-0,1	97,15	0,7	97,15(+/-)1,4

На рис. 1 представлена хроматограмма экстракции ГХБ из навески почвы.

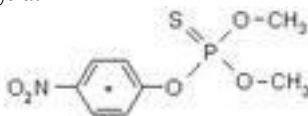


**Рис. 1.** Хроматограмма ГХБ в почве: экстрагент – о-ксилол; добавлено 0,005 мг/кг; обнаружено 0,004762; степень экстракции 95,24%. Оси: X- время удерживания (мин), Y- высота пиков (мв).

### ПАРАТИОН-МЕТИЛ (ПМ)

ПМ используется в качестве инсектицида для борьбы с паразитами пшеницы, зерновых и зернобобовых культур, сахарной свеклы, кукурузы, льна. Торговое название “Парашют, МКС (450 г/л)”.

Структурная формула:



Эмпирическая формула:  $C_8H_{10}NO_5PS$  (о,о-диметил-о-4-нитрофенилтиофосфат)

ПМ – белое кристаллическое вещество, температура плавления 36 – 36,5°C, температура кипения 158°C (2 мм рт. ст.), плотность 1,358 г/см<sup>3</sup>, растворимость в воде 55 – 60 мг/л, очень ядовит[6].

В России установлены следующие гигиенические нормативы:

- ПДК в почве 0,1 мг/кг;
- МДУ в зерне хлебных злаков 0,1 мг/кг;
- МДУ в сахарной свекле 0,05 мг/кг[5].

К навеске 10 г воздушно-сухой почвы в конической колбе на 100 мл добавить 20 мл о-ксилола и закрыть пробкой. Колбу поместить на встряхивающую платформу и перемешивать 30 мин, затем центрифугировать 5 мин при 5000 об./мин, экстракт слить в чистый стакан на 50 мл и ввести в хроматограф 2 мкл раствора.

Условия хроматографирования. Хроматограф газовый “Кристаллюкс-4000М”, снабженный ЭЗД. Колонка капиллярная ZB-5 длиной 30 метров и внутренним диаметром 0,32 мм фирмы phenomenex (США).

t (испарителя)=270<sup>0</sup> С,

t (колонки)=200<sup>0</sup> С,

t (детектора)=260<sup>0</sup> С.

Расход газа через колонку (мл/мин): 25;

Поддув детектора (мл/мин): 30.

Давление газа-носителя (атм.): 0,67.

Параметр обработки - площадь.

Абсолютное время удерживания ПМ – 10,89 мин; окно времени – 0,05 мин.

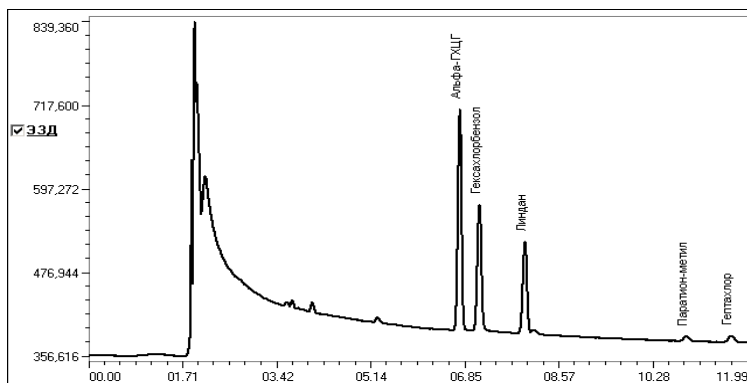
Используя предложенную методику можно отслеживать концентрации ПМ в почве в 10 раз ниже уровня ПДК. Метрологическая характеристика метода представлена в табл. 2.

Таблица 2.

Метрологическая характеристика метода по ПМ (p=0,95; n=20)

Объект	Предел обнаружения мг/кг	Диапазон определяемых концентраций мг/кг	Среднее значение определения %	Стандартное отклонение S (+/-) %	Доверительный интервал среднего результата (+/-) %
почва	0,01	0,01-1	97,17	2,8	97,17(+/-)5,6

В методическом указании [7] указывается, что если для количественного определения парагидро-метила в присутствии хлорорганических пестицидов (ХОП) используется ДЭЗ, то результаты анализа не могут быть достоверными в связи со значительным мешающим влиянием последних. Как показали результаты экспериментов, используя выше описанную методику по извлечению ПМ из почвы, присутствие таких ХОП как гексахлорбензол, гептахлор, альфа-ГХЦГ, линдан (гамма-ГХЦГ) не приводит к искажению результатов анализа, что подтверждается хроматограммой на рис. 2.



**Рис. 2.** Хромотограмма ПМ в почве в присутствии ХОП: добавлено 0,01 мг/кг; обнаружено 0,00922; степень экстракции 92,2%. Оси: X- время удерживания (мин), Y- сигнал детектора (мВ).

### **ФЕНМЕДИФАМ (ФФ) И ДЕСМЕДИФАМ (ДФ)**

ФФ и ДФ – действующие вещества препарата “Бетанес”, КЭ (70г/л десмедифама + 90 г/л фенмедифама + 110 г/л этофумезата), фирма-производитель “Август” (Россия).

Эмпирическая формула веществ:  $C_{16}H_{16}N_2O_4$ .

ФФ – метил-3-(3-метилфенилкарбамоилокси)фенилкарбамат (IUPAC). Бесцветное кристаллическое вещество, температура плавления 143-144<sup>0</sup>С. Давление паров при 25<sup>0</sup>С:  $1,33 \cdot 10^{-6}$  МПа. Растворимость в органических растворителях при 20<sup>0</sup>С (г/л): ацетон-200; этилацетат-56,7; метанол-50; хлороформ-20; бензол-2,5; гексан-0,5. Растворимость в воде при 25<sup>0</sup>С: 4,7 мг/л. ПДК в почве 0,2 мг/кг[8].

ДФ - 3-фенилкарбамоилоксифенилкарбамат (IUPAC). Бесцветное кристаллическое вещество со слабым ароматическим запахом. Температура плавления 120<sup>0</sup>С. Давление паров при 25<sup>0</sup>С:  $3,8 \cdot 10^{-7}$  МПа. Растворимость в органических растворителях при 20<sup>0</sup>С (г/л): ацетон-400; этилацетат-149; метанол-180; гексан-0,5. Растворимость в воде при 25<sup>0</sup>С: 7 мг/л. ПДК в почве 0,25 мг/кг[9].

ФФ и ДФ рекомендуются к применению в качестве контактных селективных гербицидов против однолетних двудольных сорняков на посевах свеклы.

К навеске 10 г воздушно-сухой почвы в конической колбе на 100 мл добавить 20 мл ацетона и закрыть пробкой. Колбу поместить на водяную баню (t = 50<sup>0</sup> С) и выдержать в течение 30 мин, после чего перемешать на аппарате для встряхивания 30 мин (при комнатной



температуре). Центрифугировать 5 мин при 5000 об./мин, экстракт слить в чистый стакан на 50 мл и ввести в хроматограф 2 мкл раствора.

Условия хроматографирования. Хроматограф газовый “Кристаллюкс-4000М”, снабженный ТИД. Колонка капиллярная ZB-5 длиной 30 метров и внутренним диаметром 0,32 мм фирмы phenomenex (США).

t (испарителя)=220<sup>0</sup> С,

t (колонки)=220<sup>0</sup> С,

t (детектора)=230<sup>0</sup> С.

Сброс газа носителя через колонку (мл/мин): 10.

Давление газа носителя (атм.): 0,76.

Поддув детектора (мл/мин): 40.

Расход водорода (мл/мин): 12

Расход воздуха (мл/мин): 180

Параметр обработки – высота.

Абсолютное время удерживания ФФ – 3,4 мин, окно времени – 0,05 мин; ДФ – 3,86 мин, окно времени – 0,05мин.

Используя предложенную методику можно отслеживать концентрации ФФ и ДФ в почве на уровня ПДК. Метрологическая характеристика метода представлена в табл. 3 – 4.

Таблица 3.

Метрологическая характеристика метода по ФФ (p=0,95; n=20)

Объект	Предел обнаружения мг/кг	Диапазон определяемых концентраций мг/кг	Среднее значение определения %	Стандартное отклонение S (+/-) %	Доверительный интервал среднего результата (+/-) %
почва	0,2	0,2-1	81,72	0,9	81,72(+/-)1,8

Таблица 4.

Метрологическая характеристика метода по ДФ (p=0,95; n=20)

Объект	Предел обнаружения мг/кг	Диапазон определяемых концентраций мг/кг	Среднее значение определения %	Стандартное отклонение S (+/-) %	Доверительный интервал среднего результата (+/-) %
почва	0,2	0,2-1	83,06	0,7	83,06(+/-)1,4

На рис. 3 представлена хроматограмма экстракции ФФ и ДФ из почвы.

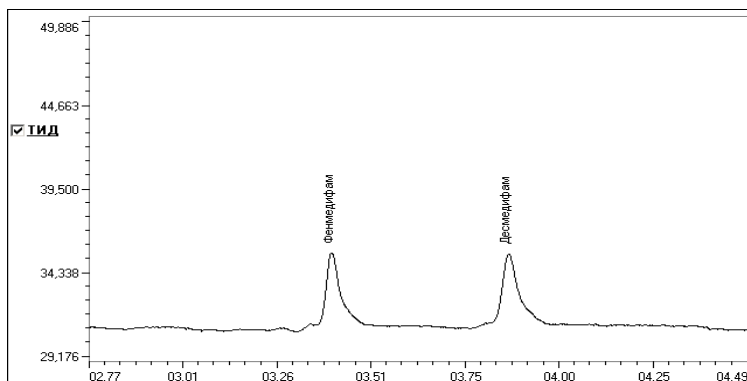


Рис. 3. Хроматограмма ФФ и ДФ в почве (0,2 мг/кг).  
Оси: X-время удерживания (мин); Y-сигнал детектора (мВ).

#### Литература

1. Мельников, Н. Н. Пестициды. Химия, технология и применение / Н. Н. Мельников. – М.: Химия, 1987.
2. Хроматограф “КристалЛюкс-4000М”, руководство по эксплуатации: МКУБ. 415338.001РЭ, часть 1, Йошкар-Ола, 2002 г, 58 с.
3. Химическая энциклопедия – Гексахлорбензол [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/947.html>
4. Стойкие органические загрязнители – Гексахлорбензол [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.ecoaccord.org/pop/ipep/ukr-review.htm#3>
5. Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды: ГН 1.2.1323-03: Информационно-издательский центр Минздрава России, 2003.
6. Химическая энциклопедия – Паратион-метил [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia>
7. Методические указания. Определение массовой доли фосфорорганических пестицидов паратион-метила, фозалона, диметоата в пробах почв. Методика выполнения измерений методом газожидкостной хроматографии : РД 52.18.310-2001 : утв. Федер. службой России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей природ. среды 24.05.01 : введ. в действие с 01.01.2002. – М. : Росгидромет, 2001. -12с.
8. МУК 4.1.1408-03. Определение остаточных количеств десметрифам в почве, корнеплодах и ботве сахарной, столовой и кормовой свеклы методом ВЭЖХ.- Введ. 30-06-2003.- М.: Федеральный научный центр гигиены им. Эрисмана Ф.Ф , 2003.- 8с.
9. МУК 3022-84. Систематический газохроматографический анализ микроколичеств гербицидов различной химической природы при совместном присутствии в пробах воды, почвы и растениях.- Введ. 27-04-1984.- М.: Федеральный научный центр гигиены им. Эрисмана Ф.Ф , 1984.- 18с.

## ТЕСТ-МЕТОДЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ОБОБЩЕННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ВОДЫ: ЖЕСТКОСТЬ И КИСЛОТНОСТЬ

**Волкова Е.В., Белолипцева Г.М., Чернова Р.К.**

Саратовский государственный университет им.Н.Г.Чернышевского  
410012, г. Саратов, Астраханская, 83  
E-mail: [chernov-ia@yandex.ru](mailto:chernov-ia@yandex.ru)

Тест-метод определения общей жесткости природных, питьевых и технических вод.

Жесткость – природное свойство воды. Вода с жесткостью 3,5 ммоль экв./л – мягкая, 3,57 ммоль экв./л – средней жесткости, 7-10 ммоль экв./л–жесткая, более 10 ммоль экв./л–очень жесткая, имеет неприятный вкус и может вызвать расстройство пищеварения, ухудшать течение почечно-каменной болезни, нарушает всасывание жиров в кишечнике. Жесткая вода способствует появлению дерматитов. Вызывает образование накипи при кипячении и перерасход моющих средств.

Для определения общей жесткости тест-методами рядом фирм (СНЕМetrics, Titrets, Visocolor и др.) выпускаются индикаторные бумаги, позволяющие определить общую жесткость диапазонах 0,5–20; 0,1–10; 0,001–0,1 ммоль экв./л. Для этого часто используют эриохром черный Т (ЭХЧТ) и различные индикаторные смеси.

Цель настоящего исследования состояла в разработке композиции на основе ЭХЧТ для быстрой оценки жесткости воды больше/меньше 7 ммоль экв./л (ПДК), оценки жесткости с шагом 7, 2, 1 и 0,5 ммоль экв./л тест-титрованием с бумагами, пропитанными реагентом и индикатором, и по длине окрашенной зоны.

- В основе определения жесткости воды больше/меньше 7 ммоль экв./л лежит взаимодействие  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , определяющих жесткость воды с эквивалентным количеством этилендиаминотетрауксусной кислоты (ЭДТА) (0,092 н, 0,076 мл). Изменение окраски индикатора из синей в малиновую фиксируется визуально в 1 мл исследуемой воды. Титрант и индикатор закреплены на одной бумаге размером 1,5 × 1,5 см.

- В основе определения жесткости воды тест-титрованием с тест-бумагами лежит добавление в исследуемую воду кусочков фильтровальной бумаги с закрепленными на них порциями титранта ЭДТА ( $V_k$ ) с шагом 7, 2, 1 и 0,5 (табл. 1) до изменения окраски ЭХЧТ, закрепленного на отдельной бумаге. При нанесении объем реагента не

должен превышать абсорбционной емкости выбранного размера бумаг. Возможно нанесение ЭДТА с шагом 7 ммоль экв./л и более в несколько приемов.

Количество и концентрация реагента, нанесенного на бумаги Таблица 1.

Шаг	7	2	1	0,5
$V_{к5}$ , мл	0,175	0,050	0,025	0,050
$C_{к5}$ , моль/л	0,4	0,4	0,4	0,1

Для проверки правильности результатов тест-титрования определяли жесткость воды комплексонометрическим методом (табл.2).

Сравнение результатов определения жесткости воды Таблица 2.

№ пробы	Тест-титрование		Титрование комплексоном III, ммоль экв./л
	Количество бумаг	Диапазон жесткости, ммоль экв./л	
1	$\times 2 \cdot 2$	3,0 – 4,0	$3,7 \pm 0,1$
2	$\times 2 \cdot 4 + \times 1$	8,0 – 9,0	$8,1 \pm 0,1$
3	$\times 2 \cdot 5 + \times 1$	10,0 – 11,0	$10,7 \pm 0,1$

запись [ $\times n \cdot m$ ] означает, что бумаг с шагом n взято m штук.

Значения, полученные при титровании попадают в диапазон концентраций, определенных тест-титрованием.

При значениях жесткости больше семи увеличивается время анализа и погрешность, т. к. возрастает количество бумаг в растворе; переход окраски индикатора становится менее заметным, в результате затруднения вымывания реагента. Кроме того, происходит механическое разрушение бумаг из-за постоянного перемешивания.

- В основе тест-определения по длине изменившей цвет зоны тест-полосы лежит зависимость этого показателя от концентрации ионов  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ . Полученная зависимость и коридор погрешности результатов определения жесткости воды представлены на рис. 1 и 2.

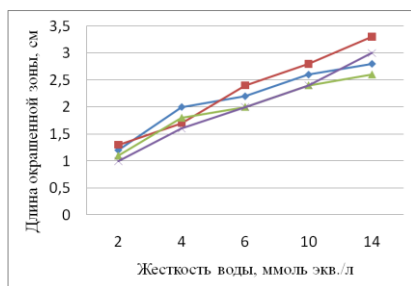


Рис. 1. Зависимость длины окрашенной зоны от жесткости воды (n = 4)

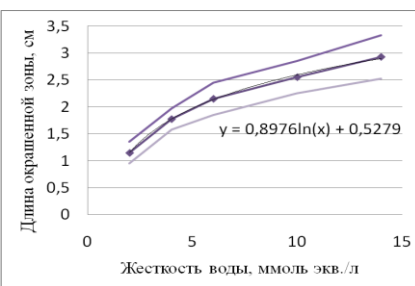


Рис. 2. Коридор погрешности для градуировочной характеристики по рис. 1

Как следует из полученных результатов, по длине окрашенной в малиновый цвет зоны можно быстро определить жесткость воды в интервале 2 – 14 ммоль экв./л в установленном коридоре погрешности (рис. 2).

1. Тест-метод определения концентрации ионов водорода в природных и питьевых водах.

Концентрация водородных ионов (рН-фактор) является определяющим условием многих химических, биохимических, технологических процессов. Одним из способов экспресс-контроля величины рН является тест-метод с визуальным детектированием.







В настоящее время в мире выпускаются различными фирмами (Merck; Nach Co; Diotest; Penanon; Visocolor и др). индикаторные бумаги с градацией рН на цветной шкале в 1; 0,5; 0,3; 0,2 ед. рН и охватывающие диапазоны рН 3,0 – 8,0; 5,2 – 6,8; 6,0 – 8,1; 7,2 – 8,8; 4,0 – 10,0; 1,2 – 14.

Для этих целей используют смеси индикаторов, таких как креоловый красный, бромкреоловый синий, диметиловый желтый и др.

Цель настоящей работы состояла в создании индикаторных бумаг позволяющих проводить экспресс-определение низкой кислотности растворов с содержанием ионов водорода 0,0-5,0 мМ по цветной шкале.

Принцип метода состоял в подборе индикаторной смеси: тимоловый синий (0,04%) -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,2-0,6 мг/л), обработке ими тест-полосок, приготовленных из фильтровальной бумаги и формировании из них единой индикаторной полосы. Индикаторные полосы были испытаны на растворах  $\text{HCl}$  разной концентрации. Полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3  
Изменение окраски индикаторной полосы в зависимости от содержания  $\text{H}^+$ -ионов

Концентрация $\text{H}^+$ , мМ	0,0	0,5	1,5	3,0	4,0	5,0
Вид полосы						

В зависимости от кислотности раствора разное количество полосок изменяет цвет из синего в желтый. По числу желтых полосок можно определить концентрацию ионов водорода в приведенном диапазоне.

## МУЛЬТИОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКОТОКСИНОВ В ОБРАЗЦАХ СЫРА НЕИСТРУМЕНТАЛЬНЫМ ТЕСТ МЕТОДОМ

**Басова Е.Ю.**

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
410026, г. Саратов, ул. Астраханская 83  
E-mail: Evgenia-Basova@rambler.ru

Охратоксин А (ОТА) и цитринин (ЦТР) относят к числу приоритетных микотоксинов, широко распространенных в пищевых продуктах и представляющих реальную опасность для здоровья человека [1,2]. Данные микотоксины обладают нефротоксичным, тератогенным и иммунодепрессивным действием. Микофеноловая кислота (МФК) имеет выраженными свойствами микотоксинов [3]. В настоящее время среди существующих методов анализа особый интерес представляют иммунохимические методы из-за своей чувствительности, высокой специфичности и экспрессности. Целью работы явилось разработка высокочувствительного неинструментального колоночного теста (НКТ) для одновременного определения ОТА, ЦТР и МФК в образцах сыра.

Для одновременного определения группы токсинов использовали принцип прямого конкурентного иммуноферментного анализа в колонке (рис.1), содержащей тест-слои на основе сепарозы 4В с привитыми антителами. Для упрощения интерпретации результатов и предотвращения ложноотрицательных использовали дополнительный контрольный слой, содержащий специфические к энзимной метке антитела. Принципиальная схема разрабатываемого анализа включала несколько этапов. Сначала через тест-устройство пропускали раствор анализируемой пробы, в случае присутствия аналита он связывался с антителами, иммобилизованными на геле. Затем колонку промывали буферным раствором для удаления мешающих примесей. После чего в колонку добавляли конъюгат аналита с ферментом (пероксидаза хрена), который взаимодействует с оставшимися вакантными антителами. Избыток конъюгата вымывали буферным раствором и добавляли субстрат, который в присутствии фермента превращается в окрашенный продукт. Интенсивность возникающей окраски обратно пропорциональна концентрации аналита. В случае присутствия аналита в пробе выше определенного количества окраска не развивается. В качестве объекта исследования были выбраны образцы сыра.

*Одновременное определение группы микотоксинов.* Варьируемыми параметрами, позволяющими изменять чувствительность определения, являлись концентрация специфических антител, конъюгата и объем экстракта. Оптимизация условий показала, что получить необходимый уровень чувствительности определения СТР, ОТА, МФК в образцах сыра можно при использовании 6 мл экстракта и концентрации антител: ОТА 0,02 мкг/мл; СТР и МФК 0,31 мкг/мл соответственно. Время развития окраски при этом составляло 7 минут. Чувствительность теста составляла 2 нг/г для каждого аналита, общее время проведения анализа 20 мин для шести проб.

Сравнение НКТ с непрямым иммуноферментным анализом (ИФА) показало, что более чувствительным методом является НКТ, чувствительность непрямого ИФА оказалась во много раз ниже при большей продолжительности и трудоемкости анализа. Сравнение серии результатов анализа образцов сыра представлено в таблице 1. Предложенный НКТ прост в постановке, не требует сложного лабораторного оборудования и может быть доступен широкому кругу пользователей.

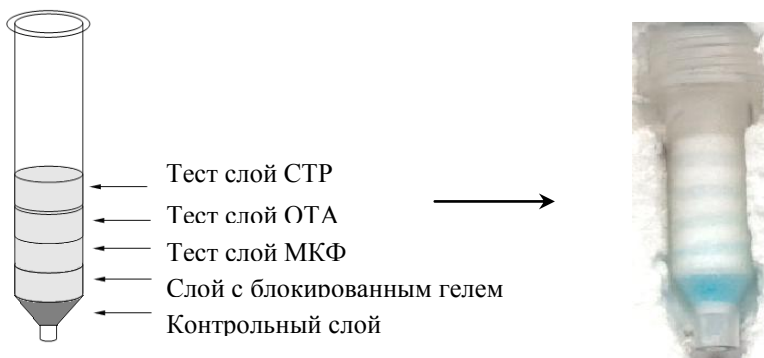


Рис.1. Схема колонки для проведения анализа

Таблица 1

Сравнение результатов анализа сыра с помощью тест-колонок и ИФА

Сыр	Тест-колодка			ИФА		
	СТР ПрО 2 нг/г	ОТА ПрО 2 нг/г	МФК ПрО 2 нг/г	СТР ПрО 50 нг/г	ОТА ПрО 15 нг/г	МФК ПрО 50 нг/г
Roqfor	+	+	+	±	-	+
Gorgonzolla	+	+	+	-	-	-
Bayria Blau	+	+	+	-	-	-
Bresse	-	-	±	-	-	±
Schinken (40%)	±	-	±	-	-	±
Allgaeuer (45%)	-	-	-	-	-	-
Toas (45%)	-	-	-	-	-	-
Hollaender (12%)	-	-	-	-	-	-
Rahmstufe (28g)	-	-	-	-	-	-
Leichte (10%)	-	-	-	-	-	-
Gouda (40%)	-	-	-	-	-	±
Emmentaler (45%)	-	-	-	-	-	-
Gouda light (30%)	-	-	-	-	-	-
Paprika (10%)	-	-	-	-	-	-

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ  
(грант 10-03-91168-ГФЕН)

## Литература

1. Sorensen L.K., Elbæk T.H. Determination of mycotoxins in bovine milk by liquid chromatography tandem mass spectrometry // J. Chromatogr. B. T. 820.2005. №2. p. 183-196;
2. Bao-junXu, Xiao-qinJia, Li-juanGu, Chang-keunSung Review on the qualitativeand quantitative analysis of the mycotoxin citrinin // FoodControl. 17. 2006. p. 271-285;
3. Ewald Usleber, Melanie Dade, Elisabeth Schneider, Richard Dietrich, Johann Bauer and Erwin Martlbauer. EnzymeImmunoassayforMycophenolicAcidinMilk andCheese // J.Agric.FoodChem. 2008, 56, p. 6857–6862.



# ТЕСТ-МЕТОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ИОДИД-ИОНОВ

**Бондаренко Я.А., Панталер Р.П.**

НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины,  
просп. Ленина 60, г.Харьков, 61001  
E-mail: ataman@isc.kharkov.com

Одним из жизненно важных элементов является иод. У животных и человека иод входит в состав гормонов щитовидной железы — тироксина и трийодтиронина, оказывающих многостороннее воздействие на рост, развитие и обмен веществ организма (особенно — на интенсивность основного обмена, окислительные процессы, теплопродукцию).

Источниками поступления иода в поверхностные воды являются атмосферные осадки, воды нефтяных месторождений и сточные воды некоторых отраслей химической и фармацевтической промышленности.

В связи со сложившейся экологической ситуацией в настоящее время, актуальным является непрерывный мониторинг содержания иода в воде, продуктах питания и сточных водах целого ряда производств.

Для экспрессного обнаружения и полуколичественного определения следовых количеств иодид-ионов в сточных водах и отходах производства монокристаллов NaI(Tl) и CsI(Tl) разработан новый тест-метод.

В таблице 1 приведены характеристики некоторых известных тест-систем, в основном, включающих применение малорастворимых соединений серебра.

Таблица 1.

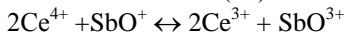
Характеристики некоторых известных тест-систем определения I<sup>-</sup> [1].

Реагент	Носитель	C <sub>min</sub> , мг/л
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Тест-полоса заклеенная в полимерную пленку	0,20
AgCl	Тест-полоса заклеенная в полимерную пленку	1,00
Ag <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Тест-полоса заклеенная в полимерную пленку	30,00
Ag <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Тест-полоса заклеенная в полимерную пленку	1,00
Ce (IV) - As (III)	бумага	1,00

Разработан также тестовый метод определения иодидов, основанный на использовании реакции восстановления Ce (IV) соединениями

As (III), которая катализируется иодид-ионами с нижней границей определяемых концентраций 1 мг/л [1].

В настоящей работе исследована возможность применения другой реакции для создания тест-индикатора, также катализируемой иодид-ионами и основанной на ускорении окислительно-восстановительной реакции, в которой вместо токсичного As (III) используют Sb (III)[2]:



Изучены 2 варианта проведения реакции: капельный (при выполнении реакции на часовом стекле) и тестовый (с сухими реагентами в пробирках для полумикроанализа).

Для установления времени окончания реакции восстановления Ce (IV) использован комплекс железа с 1,10 – феноantroлином (phen), который изменяет окраску от бледно-голубой, характерной для комплекса Fe (phen)<sub>3</sub><sup>3+</sup> в присутствии Ce (IV) до красно-оранжевой в результате восстановления комплекса Fe (III) ионами Sb (III) до Fe (phen)<sub>3</sub><sup>2+</sup> (ферроин).

Мерой скорости реакции является величина обратная времени от начала реакции до появления красно-оранжевой окраски комплекса Fe (II) с phen, которая линейно связана с концентрацией иодид-ионов.

Известно, что ионы Sb (III) и Sb (V) в растворах в значительной мере подвергаются гидролизу. Для предотвращения гидролиза растворы Sb (III) готовят растворением навески антимоилтартрата калия в 0,2 молярном растворе винной кислоты.

Изучено влияние концентраций реагентов на скорость указанной реакции, а также влияние посторонних ионов на ход реакции. В таблице 2 приведены допустимые содержания некоторых ионов при тест-определении Г (с(Г)=0,06 мг/л).

Таблица 2.

Допустимые содержания некоторых ионов при тест-определении Г (с(Г)=0,06 мг/л)

Ион	Pi <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
Содержание, мг/л	100	100	100	100	100	100	100	100	50	50

В результате проведенных исследований для капельного варианта выбраны следующие концентрации реагентов в моль/л: сульфат церия (IV)-аммония 4·10<sup>-3</sup> в 3М серной кислоте, антимоилтартрат калия 4·10<sup>-2</sup> в 0,2М винной кислоте и ферроин 4·10<sup>-4</sup>. Капельный вариант позволяет определять Г при концентрациях 0,1-1 мг/л.

В таблице 3 приведены результаты определения иодидов по градуировочному графику (y=0,123x+0,056) капельным методом.

Таблица 3.  
 Результаты определения иодида в модельных растворах капельным методом.

Введено $\Gamma$ , мг/л	Найдено $\Gamma$ , мг/л	n	$S_r$
0,1	0,09±0,02	10	0,32
0,2	0,16±0,06	9	0,27
0,4	0,44±0,05	9	0,15
0,6	0,64±0,09	7	0,10
0,8	0,77±0,06	8	0,10
1,0	0,99±0,10	8	0,10

При изготовлении тест-индикатора для обнаружения и полуколичественного определения иодида исследовали возможность использования фильтровальной бумаги, поливинилхлоридной пленки, таблеток из пенополиуретана, на которые наносили растворы реагентов и высушивали. Во всех случаях получены неудовлетворительные результаты. Наилучший вариант – введение растворов реагентов без окислителя в пробирки для полумикроанализа с последующим высушиванием пробирок в сушильном шкафу при температуре  $60 \pm 2^\circ\text{C}$ . При проведении анализа в пробирку с сухими реагентами вводят 0,1-0,2 мл пробы воды и 0,1 мл раствора церий-аммоний сульфата.

В таблице 4 приведены оптимальные концентрации реагентов для проведения тест-определения. При изготовлении тест-средства в пробирку для полумикроанализа помещают раствор, содержащий Sb (III) и ферроин в винной кислоте, который готовится непосредственно перед высушиванием.

Таблица 4.  
 Концентрации реагентов для тест-определения.

Реагент	Растворитель	Концентрация, моль/л
Sb (III)	0,2М винная кислота	0,1
ферроин		0,002
Ce (IV)	3 М серная кислота	0,01

Тест-индикатор позволяет обнаруживать и полуколичественно определять по градуировочному графику 0,02-0,1 мг/л иодида. Полученные результаты приведены в таблице 5.

Таблица 5.

Результаты тестового определения иодида (n=7, P=0,95)

Введено $\Gamma$ , мг/л	Найдено $\Gamma$ , мг/л	$S_r$
0,02	0,021±0,002	0,08
0,04	0,040±0,004	0,11
0,06	0,058±0,005	0,10
0,08	0,078±0,008	0,12
0,10	0,100±0,010	0,11

Как видно из этой таблицы систематические ошибки отсутствуют, а величины  $S_r$  при определении 0,02-0,1 мг/л  $\Gamma$  составляют 0,08-0,12. Разработанный метод может быть использован для анализа сточных вод и отходов производства монокристаллов иодидов щелочных металлов, природных и питьевых вод.

## Литература

1. Золотов Ю.А. и др. Химические тест-методы анализа. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
2. J.Bognar, S.Sarosi // Microchim. et Ichnoanalyt. Acta. 1965, S. 1004-1010.

# ВЛИЯНИЕ ХЛОРИСТОГО МЕТИЛЕНА НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГИДРОФОБНЫХ АМИНОКИСЛОТ НА ПРЯМОЙ ФАЗЕ ТСХ

**Ворожейкин С.Б., Башко Е.С., Штыков С.Н.**

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
410012, Саратов, ул. Астраханская 83  
E-mail: deliverer@mail.ru

Широкое применение аминокислот в фармацевтике, медицине, биотехнологии, пищевой промышленности и необходимость контроля качества выпускаемых на их основе коммерческих продуктов стимулируют разработку простых методов разделения, идентификации и количественного определения аминокислот в различных смесях. Одним из таких методов является тонкослойная хроматография [1]. В данной работе изучено влияние концентрации гидрофобного модификатора подвижной фазы - хлористого метилена - на подвижность аминокислот, а также проанализирована зависимость подвижности от молекулярной массы аминокислоты.

## **Экспериментальная часть**

В эксперименте использовали пластинки Sorbfil (сорбент силикагель СТХ-1А, зернение 5-17 мкм, толщина слоя 110 мкм, размер пластинки 100×100 мм) производства «ЗАО Сорбполимер», Краснодар. Для приготовления подвижных фаз использовали хлористый метилен, этанол, диметилформамид (ДМФА), уксусную кислоту квалификации «х.ч.» («Экрос» и «Криохром», Россия). Стандартные растворы аминокислот в водно-этанольной среде (1 мг/мл) готовили по точной навеске. В качестве исходного элюента использовали систему растворителей: хлористый метилен : этанол (ДМФА) : ледяная уксусная кислота : вода, концентрацию гидрофобного модификатора в которой варьировали от 36 до 66 %. Пластинки после хроматографирования высушивали и зоны аминокислот идентифицировали по величинам  $R_f$  обработкой поверхности раствором нингидрина.

## **Результаты и обсуждение**

Влияние концентрации хлористого метилена на подвижность гидрофобных аминокислот оценивали в присутствии протонодонорного (этанол) и протонакцепторного (ДМФА) модификаторов подвижной фазы. Ранее нами исследовано влияние хлороформа на подвижность аминокислот [2]. Как следует из рис.1 и 2, *природа протонодонорного и*

*протонакцепторного модификатора* существенно влияет на исходную подвижность гидрофобных аминокислот: в случае ДМФА эта подвижность почти в 2 раза выше, чем в присутствии этанола. Возможно, это связано с тем, что ДМФА, взаимодействуя с сорбентом, блокирует силанольные группы силикагеля, что уменьшает взаимодействие полярных групп аминокислот с неподвижной фазой. Возможно также взаимодействие аминокислот и с ДМФА в подвижной фазе, протонирование которого может способствовать реализации ион-парного механизма переноса аминокислот. Этанол, наоборот, увеличивает плотность гидроксильных групп на поверхности неподвижной фазы и увеличивает удерживание аминокислот на сорбенте.

Из сравнения левых и правых частей рисунков также видно, что увеличение *концентрации хлористого метилена* уменьшает подвижность всех аминокислот в обоих случаях, причем более значительно для ПФ, содержащей ДМФА, подвижность в которой снижается в 3.5-4.5 раза при увеличении концентрации хлористого метилена от 36 до 62 %. В случае ПФ с этанолом подвижность уменьшается только в 1.5-2 раза. Следует отметить, что в присутствии и ДМФА и этанола наблюдается нивелирование влияния молекулярной массы аминокислоты на подвижность: её величина для соединений с молекулярной массой более 140 практически перестает изменяться. По-видимому основной вклад в подвижность вносит взаимодействие полярных функциональных групп аминокислоты.

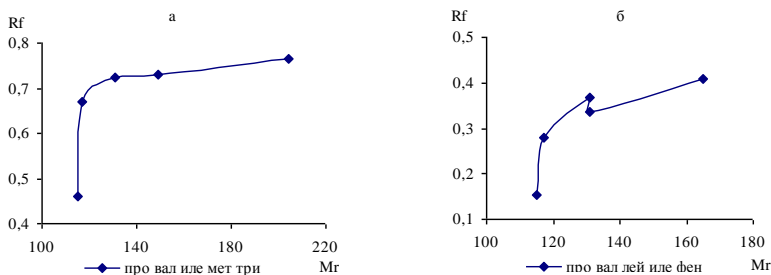


Рис. 1. Влияние концентрации хлористого метилена в подвижной фазе, содержащей ДМФА, на подвижность гидрофобных аминокислот: а - 47 %; б - 60%.

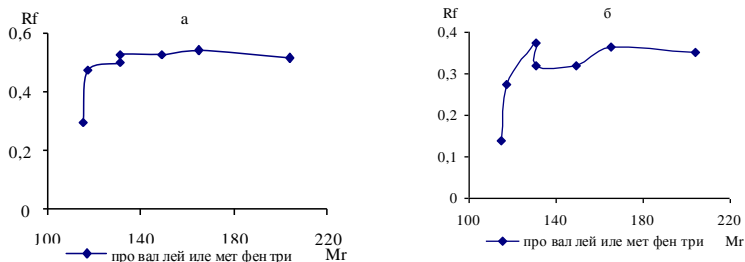


Рис. 2. Влияние концентрации хлористого метилена в подвижной фазе, содержащей этанол, на подвижность гидрофобных аминокислот: а - 47 %; б - 60%.

Из анализа полученных зависимостей видно, что при увеличении концентрации хлористого метилена наблюдается дифференцирующий эффект по отношению к подвижности лейцина и изолейцина. Этот эффект более выражен в системе, содержащей этанол. Следует отметить, что для незаряженных в нейтральной среде аминокислот зависимость (глицина, серина, треонина, цистеина) подвижности в системе с ДМФА также выше, чем с этанолом, однако ход зависимости подвижности от концентрации хлористого метилена имеет прямо противоположный вид: в интервале молекулярных масс 80-120 подвижность почти не изменяется, а затем резко возрастает. У гидрофильных аминокислот величины  $R_f$  в изученной подвижной фазе очень малы и какая-либо зависимость от концентрации модификатора и молекулярной массы отсутствует. Таким образом, на разделение смеси аминокислот можно влиять применяя различные модификаторы традиционных неводных подвижных фаз.

#### Литература

1. Красиков В.Д. Основы планарной хроматографии.- СПб.: Химиздат, 2005. 232 с.
2. Ворожейкин С.Б., Штыков С.Н. В кн.: Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии. Саратов: Изд-во «Научная книга», 2007. С. 180-183.

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ СТРОНЦИЯ(II) КОМПОЗИТНЫМ МАТЕРИАЛОМ НА ОСНОВЕ КАЛИКС[6]АРЕНА

Григорова А.В., Беликов К.Н.

НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины  
61001, г. Харьков, пр. Ленина 60  
E-mail: [grigorova@isc.kharkov.com](mailto:grigorova@isc.kharkov.com)

Как известно, катионы стронция обладают низкой комплексообразующей способностью, поэтому для их эффективного извлечения из водных объектов необходимо использовать полифункциональные экстрагенты: краун-эфиры или каликсарены. Использование макроциклических соединений значительно упрощает процедуру анализа.

Применение сорбционного метода позволяет эффективно решать ряд аналитических задач, связанных с концентрированием и разделением элементов при определении их малых содержаний. В данной работе в качестве сорбента использовали композитный материал на основе каликс[6]арена импрегнированного в полимерную матрицу сополимер стирола и дивинилбензола для извлечения Sr(II).

Изучение сорбционных характеристик проводили в статических условиях при комнатной температуре. Для подбора оптимальных условий сорбционного концентрирования Sr(II) была исследована зависимость степени сорбции от pH водной фазы в широком интервале pH (2,0-8,5). Для этого в серию растворов с одинаковой концентрацией стронция 1 мг/л добавляли одинаковое количество (0,10 г) сорбента и необходимое значение pH устанавливалось добавлением разбавленных растворов HCl или NH<sub>3</sub> (значение pH раствора измеряли после установления равновесия на pH-метре pH-150), после растворы встряхивали 30 мин при помощи шейкера, далее растворы отфильтровывали через фильтр «синяя лента». Остаточную концентрацию ионов стронция в растворе после сорбции определяли атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой TRACE SCAN Advantage, производитель Thermo Jarrell Ash, (США). Содержание элемента в фильтрате выясняли до исследования процесса десорбции, поэтому количество сорбированного элемента находили как разницу между количеством введенного в пробу элемента и количеством несорбированного элемента в фильтрате. Как видно из рис.



1 оптимальный интервал рН находится в диапазоне 4,5-5,5. Процент сорбции при этом значении кислотности равен 90 %.

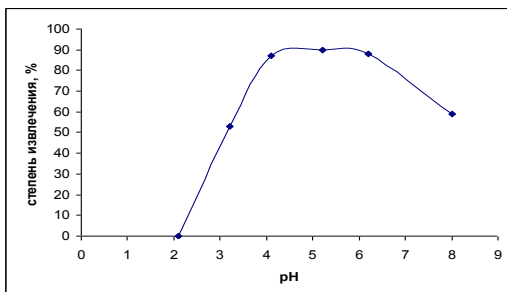


Рис. 1 Зависимость степени извлечения Sr от рН среды

При статическом режиме необходимо достаточное время для полного концентрирования ионов металла из объема раствора. Изучение влияния времени контакта фаз на сорбцию проводили в постоянном перемешивании при помощи шейкера. Установлено, что время достижения равновесия в системе «сорбент - раствор соли стронция(II)» для сорбента составляет 1 ч.

В оптимальных условиях на композитном сорбенте изучено влияние концентрации ионов  $Sr^{2+}$  на сорбцию. Сорбционная емкость сорбента (СЕС) характеризует максимальное количество ионов металла, извлекаемого навеской данного сорбента из определенного объема модельного раствора в оптимальных условиях. Для определения СЕС проводили сорбцию в приготовленной серии растворов с одинаковым содержанием сорбента (0,10 г) и различным возрастающим содержанием элемента (0,005-0,5 мг), при значениях рН, которые отвечают оптимальным условиям сорбции. Величину СЕС по элементу определяли графическим способом. Для этого строили изотерму сорбции в виде зависимости  $A=f[C]$ , где  $A$  – емкость сорбента (мг/г),  $[C]$  - равновесная концентрация Sr в водной фазе (мг/л). Резкий подъем на изотерме в области низких равновесных концентраций катиона металла свидетельствует о высокой избирательности сорбента к катиону (рис. 2).

Экспериментальные результаты по определению изотерм сорбции металлов обрабатывали с помощью уравнения Ленгмюра [1] и уравнения Фрейндлиха [2], записанного в линейной форме:

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{K_L A_\infty} + \frac{C}{A_\infty}$$

$$\log A = \log K_F + \frac{1}{n} \log C,$$

где  $C$  – равновесная концентрация иона металла в растворе (мг/л),  $A$  – равновесная сорбционная емкость (мг/г),  $A_{\infty}$  – максимальная сорбционная емкость (мг/г),  $K_L$  – константа Ленгмюра (л/мг),  $K_F$  – константа Фрейндлиха (мг/г),  $n$  – константа изотермы Фрейндлиха, показывающая интенсивность сорбции.

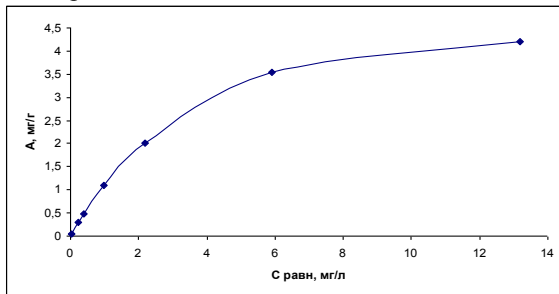


Рис.2. Изотерма сорбции ионов стронция при температуре 21 °С.

Значения параметров, входящих в уравнения моделей, а также коэффициенты корреляции представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Константы изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха

Модель Ленгмюра			
Катион металла	$K_L$ , л/мг	$A_{\infty}$ , мг/г	$R^2$
$Sr^{2+}$	8.25	5.34	0,992
Модель Фрейндлиха			
Катион металла	$K_F$ , мг/г	$n$	$R^2$
$Sr^{2+}$	1.11	1.35	0,982

Значения коэффициентов корреляции ( $R^2$ ), приведенные в табл.1 показывают, что сорбция исследованных ионов металла наилучшим образом описывается моделью Ленгмюра, что соответствует образованию мономолекулярного сорбционного слоя и все сорбционные места обладают равной энергией сорбции.

#### Литература

1. Saeed M.M., Ahmed M. Retention, kinetics and thermodynamics profile of cadmium adsorption from iodide medium onto polyurethane foam and its separation from zinc bulk// Anal. Chim. Acta – 2004. – 525. - P. 289-297.
2. Wong Y.C., Szeto Y.S., Cheung W.H. Equilibrium studies for acid dye absorption onto chitosan // Langmuir - 2003. - 19. - P. 7888-7894.

## ХИМИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ПРОБ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩЕГО ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Дьячкова А.В., Кириллов А.Д.

ОАО «Государственный научно-исследовательский и  
проектный институт редкометаллической промышленности  
«Гиредмет»

119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д.5, стр.1

E-mail: [anna\\_d@giredmet.ru](mailto:anna_d@giredmet.ru)

Вторичное сырье, содержащее платиновые металлы (ПМ), представляет собой сложный многокомпонентный объект анализа, требующий тщательного подбора реагентов для разложения и изучения влияний сопутствующих компонентов на определение ПМ. Целью настоящего исследования являлось систематическое изучение различных способов разложения проб вторичного сырья в открытых и закрытых системах с учетом специфики этого объекта анализа с последующим инструментальным определением платины, палладия и родия.

Выполнены систематические исследования разложения проб вторичного сырья в открытых системах, включающие четыре различных способа кислотного разложения проб и два способа химической пробоподготовки, сочетающие сплавление проб с пиросульфатом калия с последующим растворением полученного плава в смесях минеральных кислот.

Известно, что при подготовке проб в аналитических автоклавах за счет создания более жестких условий удастся существенно повысить эффективность разложения и во многих случаях значительно снизить длительность процесса разложения. Кроме того, подготовка проб в закрытых системах позволяет сократить требуемое количество реагентов, а также использовать навеску большей массы, что позволяет повысить точность и представительность анализа. В связи с этим изучение процесса кислотного вскрытия проб АК в закрытых системах при повышенных температуре и давлении с применением аналитических автоклавов с резистивным либо микроволновым нагревом позволяет повысить эффективность анализа труднорастворимых и многокомпонентных объектов.

Проведены систематические исследования кислотного разложения проб вторичного сырья, содержащего ПМ, в закрытых системах.

Разложение проб проводили с использованием аналитических автоклавов АТ-3С и системы автоклавной пробоподготовки с резистивным нагревом МКП-05. Также проведены опыты по кислотному разложению проб с использованием микроволновой системы MARS-5. Применение микроволновой системы позволяет сократить длительность процесса пробоподготовки за счет более быстрого нагрева пробы до заданной температуры. Изучена зависимость степени перевода компонентов пробы в раствор от температуры, длительности разложения и соотношения реагентов.

Определение платины, палладия и родия в пробах вторичного сырья осуществлялось методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). В данной работе использовали плазменный спектральный анализатор JY-38P фирмы Jobin Yvon. Для определения платины была выбрана аналитическая линия 265,94 нм, для определения палладия – 363,47 нм, для определения родия – 343,50 нм. Градуировка выполнялась по растворам определяемых элементов, соответствующим кислотности анализируемых растворов. Изучено влияние кислот, используемых при разложении проб вторичного сырья, содержащего ПМ, и сопутствующих компонентов пробы на аналитические сигналы платины, палладия и родия.

Полнота перевода ПМ в раствор при кислотном растворении проб вторичного сырья в закрытых системах проверена путем анализа остатка после растворения и сопоставления с результатами анализа, полученными при полном разложении пробы. Значимых расхождений в результатах не обнаружено, что подтверждает правильность анализа по предлагаемым методикам.

На основании проведенных исследований разработана методика анализа вторичного сырья, содержащего ПМ, сочетающая разложение проб в открытой системе последовательно в  $H_2SO_4$  и смеси  $HNO_3 - HCl$  с последующим определением платины, палладия и родия в полученных растворах методом АЭС-ИСП. Предложена методика анализа вторичного сырья, содержащего ПМ, включающая кислотное разложение проб в аналитических автоклавах и последующее определение ПМ методом АЭС-ИСП.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ НШ-4119. 2010.3 и Федерального агентства по науке и инновациям (ГК № 02.552.11.7067; ГК № 02.740.11.0401).

## РАЗРАБОТКА ТЕСТ-МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ Т-2 И НТ-2 ТОКСИНОВ

**Коптель А.В.**

Саратовский Государственный университет им.Н.Г. Чернышевского,  
410012, Саратов, Астраханская, 83  
E-mail: [koptelav@mail.ru](mailto:koptelav@mail.ru)

В настоящее время проблеме качества и безопасности пищевых продуктов уделяется достаточно много внимания. Одними из загрязнителей продуктов питания являются микотоксины. Микотоксины - это высокотоксичные соединения, вырабатываемые грибковыми организмами (плесенью). Эти токсины могут образовываться в продуктах питания при условиях их хранения, благоприятных для размножения грибков. Большинство микотоксинов были идентифицированы после случаев отравления у домашних животных или среди населения. Существует большое количество микотоксинов, которые образуются при различных климатических условиях.

Т-2 и НТ-2 токсины принадлежат к токсичным представителям микотоксинов трихотеценовой группы, образующимися в результате жизнедеятельности плесневых грибков рода *Fusarium*. Обладают цитотоксичными и иммунодепрессивными свойствами и являются серьезным фактором риска для здоровья сельскохозяйственных животных и человека. Эти токсины представляют собой структурные аналоги, которые отличаются на один фрагмент [1].

Выраженные токсичные свойства этих микотоксинов обусловили необходимость контроля продовольственного сырья и продуктов питания для обеспечения их безопасности для потребителей. Особенно эта проблема актуальна для России, так как ее климатические условия благоприятны для появления и распространения этих микотоксинов.

Для контроля этих токсинов применялись преимущественно хроматографические методы, причем с масс-спектроскопическим детектированием, так как Т-2 и НТ-2 токсины не поглощают и не флуоресцируют в ультрафиолетовой и видимой области спектра. Необходимость оснащенных лабораторий, высокая себестоимость, длительное время проведения анализа, а также большой расход органических растворителей, наносящих ущерб окружающей среде, являются существенным недостатком применения хроматографических методов.

Еще один из инструментальных методов – твердофазный иммуноферментный анализ, который имеет высокую производительность и низкую себестоимость, но его недостатками являются долгая процедура реализации анализа и необходима лаборатория для его проведения.

В целях скрининга и для внелабораторного анализа широко применяются более удобные иммунохимические методы (иммунохроматографический метод – стрипы и иммунофилтрационный метод - мембраны), не требующие трудоёмкой и долгой процедуры пробоподготовки и применимые для быстрого анализа большого количества образцов.

Однако общим недостатком этих методов является не всегда достаточная чувствительность из-за малого объема используемой пробы.

Поэтому целью данной работы явилось разработка тест-метода для нахождения Т-2 и НТ-2 токсинов в образцах пшеницы иммунохимическим неинструментальным тест-методом который позволяет объединить концентрирование и иммунохимическое определение на уровне 0,1 мг/кг в соответствии с гигиеническими требованиями к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов, принятыми в Российской Федерации.

Иммунохимический метода имеет следующие характеристики [2]:

- Не требует специального оборудования;
- Визуальная детекция: результат в виде Да/Нет (присутствие токсина выше заданной контрольной концентрации или его отсутствие);
- Базируется на гетерогенных взаимодействиях аналита в растворе со специфическими антителами, ковалентно-связанными с твердой подложкой.

Для определения использовалась трубка емкостью 1 мл, в которую помещали приготовленный детектирующий иммунослой на основе геля с привитыми специфическим антителами. В качестве носителя для антител использовался гель на основе бром цианактивированной Сефарозы 4В. Гель готовили путем иммобилизации вторичных антимышиных кроличьих антител к Сефарозе. Затем проводили связывание первичных специфических антител с вторичными антителами. Полученный гель специфичный к Т-2 токсину, переносили в колонку и помещали между фритами. Через колонку пропускали экстракт пшеницы. Затем промывали буфером. Далее в колонку приливали конъюгат аналита и пероксидазой хрена, который связывался со свободными антителами. Следующим этапом явилась промывка

буфером, чтобы удалить несвязавшийся конъюгат. Завершающим этапом было добавление субстрата, окраска которого изменялась в присутствии конъюгата.

В случае присутствия токсина в анализируемой пробе он связывается с первичными специфическими антителами и окраска не развивается. При отсутствии токсина связывания не происходит, а с первичными антителами связывается конъюгат. Развитие интенсивной синей окраски свидетельствует о наличии конъюгата в объеме детектирующего иммунослоя, и, следовательно, об отсутствии токсина в пробе.

Интенсивность окраски напрямую зависит от концентрации определяемого вещества, так как молекулы конъюгата связываются с оставшимися свободными местами связывания антител, не занятыми микотоксинами. Чувствительность иммуноанализа определяется концентрацией антител: чем она больше, тем менее чувствителен анализ, и наоборот. В то же время, варьирование концентрации конъюгата позволяет изменять интенсивность окраски иммунослоя, а, следовательно, и варьировать время детектирования. Нами были оптимизированы условия определения токсинов: концентрация антител 1,4 мкг/мл, концентрация конъюгата 40 нг/мл.

В результате анализа серии экстрактов пшеницы искусственно загрязненных Т-2 и НТ-2 токсинами добились следующей чувствительности: для Т-2 токсина - 0,5 нг/мл, для НТ-2 токсина – 1 нг/мл. Ниже этих значений происходит окрашивание, это объясняет отсутствие токсинов.

Для перевода в количественный формат, то есть для определения концентраций мы используем прибор ридер фирмы Senova, который определяет аналитический сигнал на просвет колонки.

Таким образом, нами разрабатывается быстрый неинструментальный тест-метод для внелабораторного визуального детектирования Т-2 и НТ-2 токсинов в пшенице. Тест-метод основан на использовании колонки, содержащей детектирующий иммунослой. Данный метод может быть рекомендован для определения большой группы микотоксинов в продуктах питания.

#### Литература:

1. Pal A., Acharya D., Saha D., Dhar T.K. (2004) Development of a membrane-based immunofiltration assay for the detection of T-2 toxin. *Anal. Chem.* 76, 4237-4240.
2. Basova E.Yu., Goryacheva I.Yu., Rusanova T.Yu., Burmistrova N.A., Dietrich R., Martlbauer E., Detavernier C., Van Peteghem C., De Saeger S. An immunochemical test for rapid screening of zearalenone and T-2 toxin. *Anal Bioanal. Chem.* 2010, Vol. 397, N 1. P. 55-62.

## **МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ АНАЛИЗ СМЕСЕЙ НЕКОТОРЫХ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ БЕЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ**

**Астраханская Н.В., Хворостова Е.К., Монахова Ю.Б.**

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
410012, г.Саратов, Астраханская,83  
E-mail: [yul-monakhova@mail.ru](mailto:yul-monakhova@mail.ru)

Качественное и количественное определение платиновых металлов в сложных матрицах остается одной из проблемных задач в аналитической химии, поэтому в последнее время разработка методик анализа смесей металлов без их предварительного разделения стала одной из перспективных тем в научной литературе.

Известные методики определения платиновых металлов достаточно чувствительные, однако, в большинстве из них определению аналитов препятствуют мешающие ионы (золота, никеля, цинка, меди, марганца, железа и др), что делает необходимым применение специальной пробоподготовки, часто заключающейся в отделении примесей, металлов друг от друга и переведении их в хлоридные ионные формы.

Одним из методов анализа является спектроскопический метод. Платиновые металлы характеризуются большой интенсивностью поглощения, однако, полосы компонентов в спектрах перекрываются практически во всем диапазоне. Поэтому для выделения спектров индивидуальных соединений и их последующего определения в сложных объектах перспективным является применение хемометрических разделения сигналов. В исследовании использовали следующие алгоритмы метода независимых компонент (ICA): MILCA [1], SNICA [2], SIMPLISMA [3], JADE [4], RADICAL [5].

В качестве объектов исследования были выбраны многокомпонентные смеси следующих платиновых металлов: Pt, Pd, Ir, Ru. Анализ смесей проводили в кислой среде (0,01M HCl) в диапазоне длин волн 200-400 нм.

Для оценки сходства нормированных выделенных и эталонных спектров соединений использовали коэффициент корреляции (R), традиционно используемый для количественной меры идентификации соединений. Для расчета сходства экспериментальной и расчетной матриц концентраций использовали Amagi индекс. Чем выше коэффициент корреляции теоретических и экспериментальных спектров



соединений в данной системе и меньше Amari индекс, тем выше эффективность качественного и количественного определения веществ в системе. Коэффициент корреляции максимален в случае полного совпадения сравниваемых спектров.

Как показали результаты качественного анализа, наилучшие результаты дают алгоритмы MILCA, SIMPLISMA и RADICAL ( $R > 0.95$ ).

Помимо идентификации соединений многокомпонентных смесей, можно определять их количественный состав. Абсолютные концентрации всех соединений в системах рассчитывали, зная относительные ICA концентрации, полученные разными методами декомпозиции и известные суммарные концентрации всех соединений в системе. Наилучший результат для двухкомпонентных смесей получен при помощи алгоритма MILCA, а для трехкомпонентных смесей – SNICA (Amari индексы меньше 0,20).

ICA алгоритмы использованы также для анализа сложных объектов (платиновые концентраты) с хорошей точностью (до 12 %).

Таким образом, алгоритмы, основанные на методе независимых компонент, применены для декомпозиции спектров смесей некоторых платиновых металлов. Погрешность количественного анализа составляет не более 10 % отн., погрешность определения максимумов полос поглощения – не более 1 нм ( $R > 0.9$ ).

Алгоритм MILCA является оптимальным для идентификации соединений и их количественного определения по УФ спектрам многокомпонентных систем платиновых металлов.

#### Литература

1. Монахова Ю.Б., Астахов С.А., Муштакова С.П. Журнал аналитической химии. Т.65, №5. 2009. С.495-505
2. S. A. Astakhov, H. Stögbauer, A. Kraskov, P. Grassberger, Anal. Chem. V. 78. 2006. P.1620-1627
3. W. Windig, J. Guilment, Anal. Chem. 63 (1991) 1425-1432
4. <http://perso.telecom-paristech.fr/~cardoso/guidesepsou.html>
5. <http://www.cs.umass.edu/~elm/ICA/>

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ СОЛЕЙ АЛКИЛПИРИДИНИЯ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ

**Погорелова Е.С., Макарова Н.М., Кулапина Е.Г.**

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83  
E-mail: Jewel89@mail.ru

В настоящее время актуальным является суммарное и отдельное определение синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) отдельных классов. Для этих целей широко применяются мембранные технологии. Исследование транспортных процессов, протекающих в пластифицированных мембранах, дает информацию об их важнейших физико-химических свойствах: ионах – основных переносчиках заряда, обратимости ионообменных процессов на границе мембрана – раствор, скоростях протекания в мембранах элементарных процессов и о лимитирующей стадии процесса переноса ионов, а также определяет направление их практического применения.

В работе были исследованы хлориды алкилпиридиния  $C_nH_{2n+1}C_5H_5NCl$  ( $n=10-12$ ). Исследование транспортных свойств молекулярных сит с диаметром пор, соответствующим размерам молекул хлорида додецилпиридиния ( $C_{12}H_{25}NCl$ ,  $C_{ПАВ}=1\%$ ), проводилось методом диффузионного массопереноса. Для определения параметров мембранного транспорта солей алкилпиридиния сконструирована двухкамерная ячейка, обеспечивающая массоперенос вещества из секции источника в секцию приёмника; секции разделены молекулярным ситом. Изменение концентрации хлоридов децил- (ДП) и додецил- (ДДП) пиридиния в обеих секциях измерялось методами прямой потенциометрии и потенциометрического титрования; при этом в качестве индикаторных использовались твёрдоконтактные сенсоры на основе тетрафенилбората додецилпиридиния. Концентрации растворов катионных ПАВ в секции источника составляли  $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$  М.

Наклон электродных функций близок к нернстовской теоретической величине для однозарядных ионов: для ДП -  $49 \pm 5$  мВ, для ДДП -  $53 \pm 3$  мВ (рис.1). Сенсоры обладают неселективным откликом к катионным поверхностно-активным веществам своей группы, т.е. позволяют определять индивидуальные КПАВ или их суммарное содержание в различных объектах.

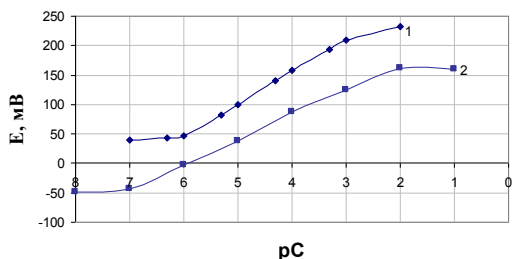


Рис.1 Электродные функции твёрдоконтактного электрода в растворах: ДДП (1), ДП (2).

На рис.2 показаны зависимости концентрации солей алкилпиридиния в секции источника от концентрации приембранного раствора ( $C_{исх}$ ) в равновесном состоянии, наступающем через 150 минут ( $C_{стан}$ ). При этом, чем больше концентрация исходного раствора, тем больше вещества остается в секции источника. Этот факт обусловлен большой адсорбционной способностью поверхностно-активных веществ, образующих слои на поверхности мембраны, уменьшая при этом ее проницаемость.

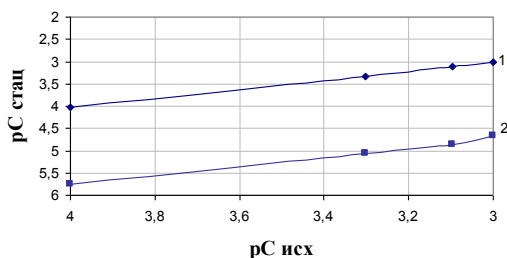


Рис. 2 Зависимости стационарной концентрации ДДП в источнике (1) и приемнике (2) от концентрации исходного раствора ( $t = 150$  мин).

При увеличении концентрации ПАВ в секции приёмника наблюдается возрастание их потоков и уменьшение коэффициентов проницаемости и диффузии (рис. 3). Полученная закономерность связана с тем, что с увеличением концентрации веществ поры сита частично забиваются, и скорость переноса ионов падает, а общее количество прошедшего сквозь сито вещества увеличивается, следовательно, возрастает поток ионов. Коэффициент диффузии характеризует количество вещества, прошедшее через мембрану, поэтому с увеличением концентрации исходного раствора коэффициент диффузии уменьшается.

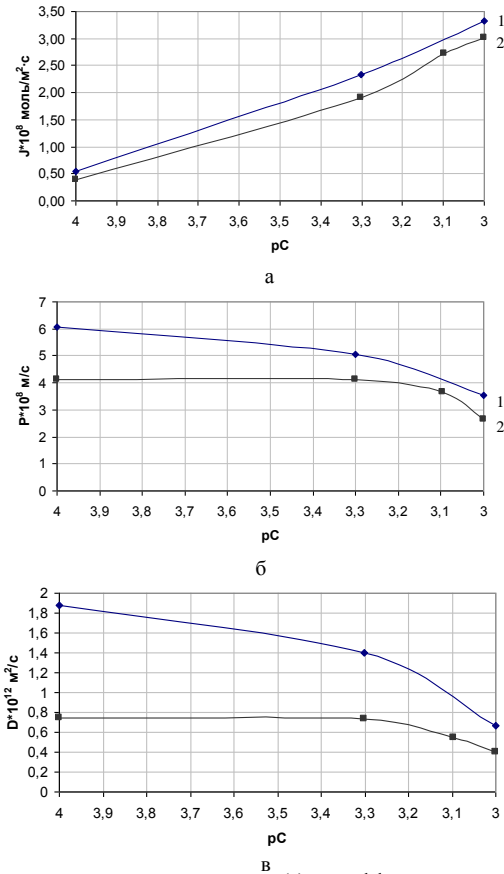


Рис. 3. Зависимости потока вещества (а), коэффициента проницаемости (б), коэффициента диффузии (в) ДП (1) и ДДП (2) от концентрации исходного раствора.

Таким образом, в настоящей работе исследованы транспортные свойства молекулярных сит в условиях диффузионного массопереноса, и рассчитаны основные параметры мембранного переноса.

Литература

1. Shahi V.K., Makawana B.S., Thampe S.K., Rangerajan R. Electrochemical characterization of cation exchange membrane with immobilized anionic and cationic surfactants // Indian J. Chem. A. 1999. V. 38. № 2. P. 124-129.
2. Гнусин Н.П., Демина О.А. Свойства ионообменных мембран в гетероинионной форме // Журн. физич. химии 2003. Т.77. №4. С. 753-757.
3. Ярославцев А.Б., Никоненко В.В., Заболоцкий В.И. Ионный перенос в мембранных и ионообменных материалах. // Успехи химии. – 2003. Т.72. №5. с. 438 – 463.

## ВЛИЯНИЕ pH – ФАКТОРА НА ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ $\alpha$ -АМИНОКИСЛОТ

**Пысина М.В., Селифонова Е.И., Косырева И.В., Чернова Р.К.,**

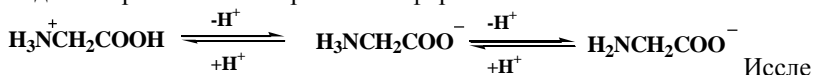
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,  
ОНИ наноструктур и биосистем  
410012, г.Саратов, ул. Астраханская, 83  
E-mail: [chernov-ia@yandex.ru](mailto:chernov-ia@yandex.ru)

Незаменимые  $\alpha$ -аминокислоты широко применяются как пищевые добавки, ингредиенты кормов для животных, компоненты лекарственных средств и др. Особое значение в последнее время приобрела проблема разработки экспресс - методов (тест - методов) для скрининговой оценки содержания  $\alpha$ -аминокислот в сложных объектах, в частности в биологических жидкостях (диагностический фактор), где приходится проводить тестирование на содержание какой – либо одной аминокислоты в присутствии других, а также в искусственных смесях аминокислот, применяемых для парэнтерального питания больных.

Экспресс – определение отдельных  $\alpha$ -аминокислот в их смесях требует предварительного отделения.

Для решения указанной задачи нами применён метод зонального электрофореза на целлюлозной матрице.

Предварительное построение диаграмм распределения указанных аминокислот в зависимости от pH показало, что все соединения находятся в разных ионизированных формах:



Исследовано электрофоретическое поведение аминокислот в разных средах (Рис1, табл1). Анализ полученных данных свидетельствует о возможности отделения ионов лизина (pH = 2,6); аспарагиновой кислоты (pH = 5,6) от всех остальных аминокислот.

При pH = 11,1 анионы глицина, серина, цистеина, аспарагиновой кислоты движутся соответственно к аноду, в то время как пролин, изолейцин, лизин, фенилаланин – в противоположном направлении – к катоду. Учитывая большую разницу в подвижности открывается возможность отделения катиона лизина и аниона цистеина от всех остальных аминокислот (Рис1).

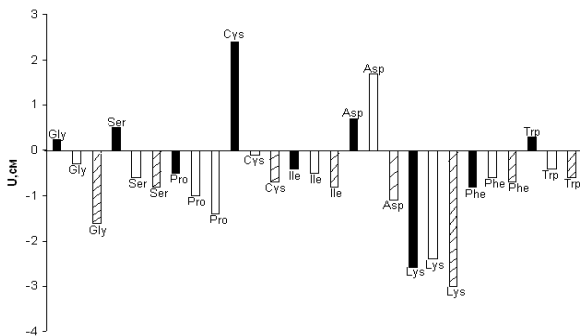


Рис.1 Электрофоретическая подвижность  $\alpha$ -аминокислот  
 АК  
 ■ рН=11,1; □ рН=5,6; ▨ рН=2,6

Таблица 1

Подвижность и параметры эффективности разделения  $\alpha$ -аминокислот

Аминокислоты	рН								
	2,6			5,6					
	U, см	N	H	U, см	N	H	U, см	N	H
Глицин	(-)3,2	113,78	0,028	(-)0,3	1,77	0,169	(+)0,3	1,77	0,169
Серин	(-)1,2	11,76	0,102	(-)0,6	11,76	0,051	(+)0,5	8,16	0,061
Пролин	(-)2,0	100,0	0,020	(-)1,0	44,44	0,022	(-)0,3	4,00	0,075
Цистеин	(-)1,6	40,96	0,039	(-)0,1	64,00	0,016	(+)2,0	100,0	0,02
Изолейцин	(-)1,8	36,0	0,050	(-)0,5	8,16	0,061	(-)0,1	0,33	0,306
Аспар. к-та	(-)0,8	8,46	0,094	(+)1,8	51,84	0,035	(+)0,8	16,00	0,050
Лизин	(-)5,3	101,96	0,052	(-)2,4	92,16	0,026	(-)2,2	77,44	0,028
Фенилаланин	(-)0,7	5,44	0,128	(-)0,6	11,76	0,051	(-)0,8	16,00	0,050
Триптофан	(-)0,6	4,00	0,150	(-)0,4	5,22	0,076	(+)0,1	0,33	0,306

(-), (+)-указано направление движения ионов соответственно к катоду и аноду; N-число теоретических тарелок; H-ВЭГТ.

Для выделенных и визуализированных нингидрином зон аминокислот лизина (рН = 2,6), аспарагиновой кислоты (рН = 5,6), цистеина исследована возможность денситометрического определения микрограммовых концентраций.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ БЕТАЛАКТАМНЫХ АНТИБИОТИКОВ С ИОНОМ СЕРЕБРА

Снесарев С.В., Кулапина Е.Г.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83  
E-mail: snesarevsv@rambler.ru

Беталактамы (β-лактамы) – самая большая группа антимикробных препаратов, включающая более 50 (25% от общего числа антибактериальных препаратов) наименований, объединенных наличием в их химической структуре β-лактамного кольца, отвечающего за антимикробную активность; при его разрушении антимикробная активность препарата теряется. Большую часть β-лактамов антибиотиков составляют пенициллины и цефалоспорины.

Развитие электрохимических методов определения органических соединений предполагает использование образования заряженных комплексов определяемых органических соединений с катионами металлов. В аналитической химии есть пример практического использования такого подхода в ионометрических методах определения нейтральных поверхностно-активных соединений в виде комплексов с двухзарядными катионами металлов [1,2].

Нами проведено исследование процесса комплексообразования в системе β-лактамы-серебро(I) спектрофотометрическим и потенциометрическим методами

Комплексные соединения серебра (I) с ампициллином (Am), оксациллином (Ox) и цефазолином (Cef) образуются в интервале pH 7,5 - 9, при этом оптическая плотность постоянна и максимальна в интервале pH ≈ 8,1. Комплексообразование серебра с пенициллиновыми и цефалоспориновыми антибиотиками изучали при pH = 8,0 – 8,2. Оптическая плотность достигает максимального значения через 3 мин. Системы устойчивы в течение 30 мин.

Мольное соотношение серебра (I) и антибиотика в комплексных соединениях устанавливали методами насыщения и изомольных серий. Для определения состава комплекса готовили  $2,5 \cdot 10^{-4}$  М растворы натриевых солей антибиотиков и нитрата серебра (I).

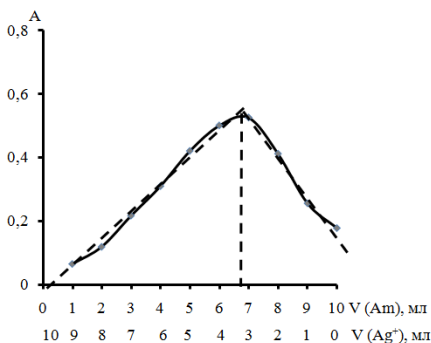


Рис.1. Зависимость оптической плотности от соотношения компонентов (ампициллина и водного раствора  $\text{AgNO}_3$ ) изомолярной серии  $C = 10^{-3}$  М,  $\text{pH} = 8,1$ .

Спектрофотометрическим методом установлено стехиометрическое взаимодействие и образование комплекса ампициллина, оксациллина и цефазолина с серебром (I) состава 2:1 (рис.1), что согласуется с литературными данными, например, для ампициллина [3].

При  $\text{pH} = 8,1 - 8,3$  образуются преимущественно комплексы состава  $\text{AgL}_2^-$ , где L – ампициллин, оксациллин и цефазолин.

Исследовано комплексообразования потенциметрическим методом. Для проведения эксперимента кислые растворы, содержащие  $\text{AgNO}_3$  с концентрацией 0,0018 моль/л и антибиотик с концентрацией 1г/л в форме катиона ( $\text{H}_2\text{L}^+$ ) в мольном соотношении 1:3 на фоне 0,1 М  $\text{KNO}_3$ , титровали раствором  $\text{NaOH}$ , измеряя  $\text{pH}$ . Растворы для титрования готовили непосредственно перед экспериментом. В мерную колбу на 500 мл вносили 0,5 г антибиотика, 50 мл 1 М  $\text{KNO}_3$  для создания ионной силы 0,1 и 14 мл 0,1 М  $\text{HNO}_3$  для перевода антибиотика в протонированную форму. После растворения антибиотика доводили раствор до метки дистиллированной водой. Отбирали 100 мл полученного таким образом раствора и помещали в ячейку, добавляли 5 мл раствора  $\text{AgNO}_3$  и титровали раствором  $\text{NaOH}$ .

Для определения состава и устойчивости образующихся комплексов был проведена компьютерная обработка результатов титрования методом наименьших квадратов с использованием специальной программы для моделирования равновесий в растворах «Равновесия v1.00 KCMSOft» [4].

Результаты расчета  $\lg\beta$  по результатам исследования потенциметрическим и спектрофотометрическим методами представлены в таблице.



Таблица

Состав и константы образования комплексных соединений серебра (I) с  $\beta$ -  
лактамами антибиотиками (n = 3; P = 0,95).

Комплексные соединения	Спектрофотометрия (метод изомолярных серий)	Потенциометрия (рН-метрическое титрование)	Условие образования
$\text{Ag}(\text{Am})_2^-$	6,4±0,1	6,3±0,1	рН ≥ 8
$\text{Ag}(\text{Ox})_2^-$	6,1±0,1	6,2±0,1	
$\text{Ag}(\text{Cef})_2^-$	8,3±0,1	8,2±0,1	

Таким образом, в щелочной среде Am, Ox, Cef взаимодействуют с образованием билигандных заряженных комплексов. Известно, что анионы аминокислот и дипептидов в комплексах с  $\text{Ag}(\text{I})$  координируются через аминогруппу как монодентатные лиганды, а устойчивость образующихся комплексов пропорциональна основности аминогрупп. Основность  $\beta$ -лактамов существенно ниже, чем аминокислот, но исследованные комплексы  $\text{Ag}(\text{I})$  с антибиотиками и соответствующие комплексы аминокислот равны по устойчивости [3]. Тот же порядок имеют константы устойчивости комплексов антибиотиков и с двухвалентными катионами d-элементов, в которых анионы антибиотиков би- или тридентатны. Поэтому можно предполагать, что  $\beta$ -лактамы координируются ионом  $\text{Ag}^+$  как бидентатные лиганды, и это является дополнительным фактором, стабилизирующим комплексы.

#### Литература

1. Чернова Р.К., Кулапина Е.Г., Кулапин А.И. Потенциметрические сенсоры для определения синтетических поверхностно-активных веществ. Саратов: Научная книга, 2008. 179 с.
2. Михалева Н.М., Кулапина Е.Г. Intern. Congr. on Analytical Sciences. Moscow. Russia. Book of Abstracts. 2006. P. 631.
3. Алексеев В.Г., Демская Л.В. Комплексообразование серебра (I) с ампициллином, амоксициллином и цефалексином. // Коорд. химия, 2007. - Т.33,-№3. - С. 211-215.
4. <http://sinisha.chat.ru> – программа для расчета равновесий в растворе.

## **ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КВЕРЦЕТИНА И РУТИНА МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

**Барышева С.В.<sup>1</sup>, Сорокина О.Н.<sup>2</sup>, Прозапас О.Н.<sup>3</sup>, Сумина Е.Г.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Энгельский технологический институт  
413100 г. Энгельс пл. Свободы 17

<sup>2</sup>Саратовский государственный аграрный университет им Н.И. Вавилова  
410012 г. Саратов, Театральная пл.,1

<sup>3</sup>Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,  
410026 г. Саратов ул. Астраханская, 83  
E-mail: [BaryshevaSV@mail.ru](mailto:BaryshevaSV@mail.ru)

В настоящее время возрос интерес к определению антиоксидантов, препятствующих процессам свободнорадикального окисления в живых организмах и развитию таких патологий, как ишемическая болезнь сердца, атеросклероз, катаракта, онкологические и другие заболевания [1-4]. Известно, что большой группой биологически активных веществ, обладающих антиоксидантными, антиканцерогенными, антисклеротическими, противовоспалительными, антиаллергическими свойствами являются флавоноиды, которые представляют собой полифенольные соединения дифенилпропановой природы и содержатся в растениях, пищевых продуктах, напитках растительного происхождения и др. Определение флавоноидов в перечисленных объектах чаще всего проводят спектрофотометрическими и хроматографическими методами [5,6]. В случае хроматографии традиционно используются водно-органические элюенты. Известно, что применение элюентов, содержащих поверхностно-активные вещества, позволяет динамически модифицировать поверхность и достичь одновременного разделения гидрофильных и гидрофобных соединений [7].

Целью настоящей работы явилось сравнительное изучение хроматографического разделения, идентификации и количественного определения флавоноидов в водно-органических и мицеллярных подвижных фазах (ПФ).

Объектами исследования служили: кверцетин (3,3,4,5,7 - пентагидрооксифлавоон) и его гликозидное производное рутин (3 - рутинозид кверцетина), использованные в качестве стандартных

веществ, а также образцы зеленого и черного чая, содержащие эти вещества. Стандартные растворы флавоноидов с концентрацией 2,5 мг/мл готовили растворением в 80%-ном этаноле.

Разделение исследуемых соединений проводили методом восходящей тонкослойной хроматографии (ТСХ) на полярных (Сорбфил на алюминиевой и полимерной подложках), слабополярных (Полиамид - С<sub>6</sub>) и неполярных (RP-C<sub>18</sub>) неподвижных фазах (НФ).

В качестве подвижных фаз апробировали органические растворители: ацетонитрил, изопропанол, их смеси с водой и буферными растворами в различных соотношениях. Значения pH ПФ в интервале 3,5 – 7,0 создавали фосфатным, ацетатно-аммиачным и уротропиновым буферами. Мицеллярные элюенты готовили на основе катионных, анионных и неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ): хлорида цетилпиридиния (ЦПХ), додецилсульфата натрия (ДДС) и Тритона-X-100 (ТХ-100). Проявление хроматографических зон осуществляли с помощью 5%-ного раствора хлорида алюминия и паров аммиака. Идентификацию флавоноидов в растительном сырье проводили путем сравнения подвижностей ( $R_f$ ) хроматографических зон со значениями величин  $R_f$  стандартных образцов.

Изучение влияния природы неподвижной фазы на хроматографическое поведение флавоноидов показало, что наиболее компактные и четкие зоны образуются на пластинах RP-C<sub>18</sub>. Установлено, что из всех водно-органических элюентов оптимальной подвижной фазой является система, содержащая изопропанол – уротропиновый буферный раствор pH=6,3 (30:70). С ростом концентрации изопропанола подвижность исследуемых веществ увеличивается (рис.1).

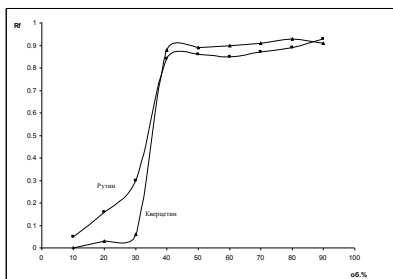


Рис. 1. Зависимость подвижности  $R_f$  кверцетина и рутина от концентрации изопропанола (об. %) в подвижной фазе НФ - RP-C<sub>18</sub>. 1 – кверцетин, 2 – рутин.

Дальнейшие исследования показали, что из всех выбранных ПАВ наиболее эффективным является ДДС, поскольку улучшает

компактность хроматографических зон и увеличивает значения  $\Delta R_f$  между ними (рис.2).

Влияние концентрации ДДС в ПФ оценивалось двумя способами: при постоянной концентрации изопропанола (30%) варьировали содержание ДДС в ПФ в интервале от  $0,6 \cdot 10^{-2}$  М до  $4,0 \cdot 10^{-2}$  М; а также при фиксированной концентрации ДДС снижали содержание изопропанола в ПФ от 30 об. % до 3 об. %. Установлено, что уменьшение концентрации органического растворителя в ПФ приводит к снижению скорости массопереноса и увеличению длительности анализа.



Рис. 2. Хроматограмма исследуемых флавоноидов. 1 – кверцетин, 2 – рутин, 3 – смесь рутина и кверцетина

НФ - RP-C<sub>18</sub>. ПФ: а) изопропанол: уротропиновый буферный раствор (pH=6,3)  
 б) изопропанол: ДДС (C=  $2,5 \cdot 10^{-2}$ М) : уротропиновый буферный раствор (pH=6,3)

Сравнение хроматографических параметров определяемых веществ в водно-органических и мицеллярных ПФ представлено в таблице 1.

Таблица 1.

Исследуемые вещества	Водно-органическая подвижная фаза			Мицеллярная подвижная фаза		
	N	H, мм	R <sub>s</sub>	N	H, мм	R <sub>s</sub>
кверцетин	10,1	0,74		136	0,055	
			3,0			11,5
рутин	214	0,03		292	0,026	

Как видно из приведенных данных для кверцетина число теоретических тарелок N возрастает более чем в 10 раз, что соответствует уменьшению значений H, разрешение R<sub>s</sub> улучшается в 3,5 раза.

Для количественного определения рутина и кверцетина в составе черного и зеленого чая в качестве оптимальной была выбрана подвижная фаза, состоящая из изопропанола - раствора ДДС ( $C_{\text{ДДС}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ ) – уротропинового буфера ( $\text{pH} = 6,3$ ) в соотношении 3:5:2. В данной ПФ достигается максимальное разделение определяемых флавоноидов и наблюдается наибольшая компактность хроматографических зон, что подтверждается расчетом критериев селективности и эффективности разделения (табл 1). Таким образом, показано, что введение ДДС в мицеллярной концентрации в ПФ позволяет улучшить эффективность и селективность разделения флавоноидов.

Содержание рутина и кверцетина в различных сортах чая определяли методом градуировочного графика.

На основании полученных результатов разработаны методики раздельного определения кверцетина и рутина в различных сортах черного и зеленого чая. Относительное стандартное отклонение  $S_r$  находится в интервале 0,010-0,012. Правильность определения установлена на основании использования метода добавок.

#### Литература

1. Свободные радикалы в биологии. Часть 1./ Под редакцией акад. Н. М. Эммануэля М.: Мир. -1979. с. 308.
2. Будников Г. К., Зиятдинова Г. К. Антиоксиданты как объекты биоаналитической химии //Журн. аналитической химии 2005 т. 60, №7, с. 678-691.
3. Химический анализ лекарственных растений /под ред. Гринкевич Н.И., Сафронович Л.Н. М.: Высшая школа 1993, с.175.
4. Яшин Я.И. Природные антиоксиданты. Содержание в пищевых продуктах и их влияние на здоровье, и старение человека./Яшин Я.И., Рыжнев В.Ю., Яшин А.Я., Черноусова Н.И. М.: Транслит,2009. 212с.
5. Бекетов Е.В. Идентификация и количественная оценка флавоноидов в плодах черемухи обыкновенной./ Бекетов Е.В., Абрамов А.А., Нестерова О.В.// Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2.Химия.-2005.Т.46.№4.-С.259-262.
6. Лобанова А.А. Исследование биологически активных флавоноидов в экстрактах из растительного сырья/ Лобанова А.А., Будаева В.В., Сакович Г.В. // Химия растительного сырья. - 2004. №1. С. 47-52.
7. Сумина Е.Г. Организованные системы в тонкослойной хроматографии / Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. №1. С. 150-160.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, заявка № 08-03-00725.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЗОЛОТА В ОТХОДАХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОРЕНБУРГСКОЙ ОБЛАСТИ**

**Фарус О.А.**

Оренбургский государственный педагогический университет,  
460844, г. Оренбург, ул. Советская, дом 19  
E-mail: [farusor@yandex.ru](mailto:farusor@yandex.ru)

Наука и техника начала третьего тысячелетия развивается в темпах геометрической прогрессии, не является исключением и промышленность как одна из самых (если не самой) масштабных сфер деятельности человека. Современный период развития производства характеризуется нарастающим объемом и разнообразием конечной и промежуточной продукции, увеличением объемов природных ресурсов, вовлекаемых в производственную деятельность ростом количества и разнообразия отходов [2].

На территории Оренбургской области есть два основных металлургических предприятия. Одно из них считается предприятием чёрной металлургии (Орско-Халиловский металлургический комбинат «Уральская сталь») в г. Новотроицке, другое – цветной металлургии («Никель комбинат») в г. Орске. Оба эти предприятия являются источниками огромного количества твердых отходов: отвалы, шламы, шлаки, пыль и т.д. Данные отходы могут служить источником ценных металлов (серебро, медь, золото, никель, металлы платиновой группы и др.)

Золото- это единственный металл ярко-жёлтого цвета, обладающий по сравнению с остальными металлами самыми высокими пластичностью и ковкостью. Широко используется в ювелирном деле для изготовления ювелирных украшений. Оно относится к драгоценным металлам. Следовательно, проблема добычи золота является перспективной.

Соединения, дающие цветные реакции, которые используются в спектрофотометрии, называются фотометрическими реагентами. В большинстве спектрофотометрических методик используют органические реагенты. Для определения золота в растворе в качестве реагентов часто используют ксантоновые реагенты.

Ксантоновые красители делятся на 2 вида:

1) катионные (основные) красители (бриллиантовый зеленый, кристаллический фиолетовый, родамин В, родамин 6G и т.д.);

2) анионные (кислотные) красители (эозин, эритрозин, бенгальский роза В, метиловый оранжевый и т.д.).

Катионные (основные) красители относятся к органическим реагентам, не образующих хелатов.

Многие элементы образуют анионные комплексы с галогенид-ионами и другими лигандами. Такие комплексы могут образовывать ионные ассоциаты (ионные пары) с катионными (основными) красителями, которые экстрагируются в неполярные растворители.

Родамин В – один из представителей ксантеновых катионных красителей (рис.). Также в эту группу входят и другие реагенты этой же группы – родамин 3В (этилродамин В – этиловый эфир родамина В), бутилродамин В (бутиловый эфир родамина В) и родамин 6G [3].

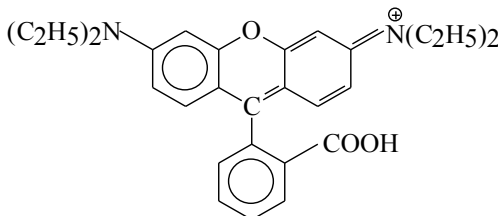


Рис. 1. Родамин В

В среде HCl катионный краситель родамин В образует ионный ассоциат с хлоридным комплексом Au (III), экстрагируемый в диизопропиловый или диэтиловый эфиры или бензол. Методика определения золота по светопоглощению окрашенного экстракта обладает высокой чувствительностью и селективностью. В бензольном растворе молярный коэффициент поглощения составляет  $\epsilon = 9,7 \cdot 10^4$  ( $a=0,49$ ) при  $\lambda_{\max} = 565$  нм.

Для извлечения золота из промышленных отходов нами была использована следующая методика:

- 1) дробление и измельчение промышленных отходов;
- 2) травление промышленных отходов царской водкой (смесь азотной и соляной кислот в соотношении 1:3 обеспечивает травление золота при комнатной температуре);
- 3) экстракция полученных исследуемых растворов диэтиловым эфиром;
- 4) выпаривание исследуемых растворов после экстракции;
- 5) определение золота с красителем.

Определение золота с родамином В спектрофотометрическим методом проводили по следующей методике: к анализируемому раствору, содержащему золота в 1 М НСl, добавляют воду до объема 10 мл и 3 мл раствора родиамина В. Экстрагируют золото двумя порциями диизопропилового или диметилового эфира, встряхивая каждый раз в течение 30 с. Объединенные экстракты переносят в мерную колбу на 25 мл (или меньше, в зависимости от содержания золота), разбавляют до метки растворителем и измеряют оптическую плотность при 565 нм относительно раствора сводного лиганда.

Степень извлечения золота зависит от концентрации соляной кислоты в растворе, поэтому её следует поддерживать одинаковой как в анализируемом, так и в стандартных растворах. Оптимальная концентрация НСl составляет 0,5 – 1 М.

В ходе определения золота с родамином В был получен следующий комплекс-ассоциат:

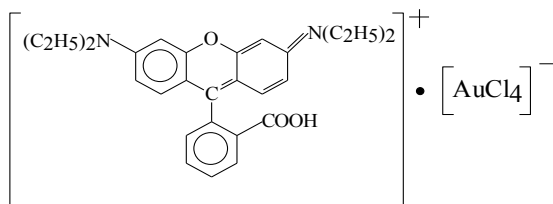


Рис. 2. Строение комплекса ассоциата

Сравнительный анализ спектров поглощения лиганда и комплексного соединения показал, что пик кривой для комплексного соединения наблюдается на длине волны 554 нм. А для самого лиганда – 548 нм. Происходит смещение пика поглощения, следовательно, процесс комплексообразования прошёл.

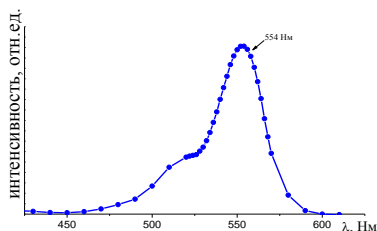


Рис. 3. Спектр поглощения комплекса-ассоциата

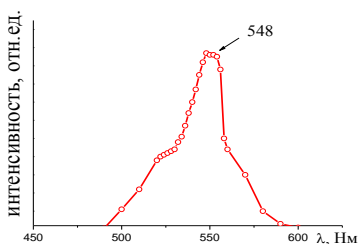


Рис. 4. Спектр поглощения лиганда



Исходя из закона поглощения, произведён расчёт концентрации золота в исследуемых растворах и перерасчёт на изначально взятые количества промышленных отходов, при этом необходимо отметить, что из шлама «Никель-комбината» золото выделить не удалось.

Исходя из математического выражения закона Бугера-Ламберта-Бера следует, что концентрация поглощающих частиц золота будет равна:

$$c = D / \epsilon l$$

Так как  $l$ , толщина поглощающего слоя равна 1 см, тогда:

$$c = D / \epsilon$$

$\epsilon = 9,7 \cdot 10^4$ , следовательно,

$$c_{554} = 1,612 / 9,7 \cdot 10^4 = 0,16618557 \cdot 10^{-4} / 0,166 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}$$

Исходя из этого в 1 т шлама ОХМК «Уральская сталь») содержится 332 г золота, а в 10 т – 3320 г, т.е. 3 кг 320 г золота.

А в промышленных отходах «Никель-комбината» спектрофотометрическое определение содержания золота не показало, что мы связываем либо с очень маленькой концентрацией данного вещества, либо с его полным отсутствием. Что можно объяснить следующим образом: данный комбинат относится к предприятиям цветной металлургии, поэтому при извлечении цветных металлов происходит более полное попутное извлечение золота.

#### Литература

1. Yi Bin Qu. //Recent Developments in the Determination of Precious Metals. A Review// Analyst 1996, V.121.pp.139-161.
2. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бальдежак; пер. с польск. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 71 с.:ил. – (Методы в химии)
3. Отто М. Современные методы аналитической химии (в 2-х томах) Том I. Москва: Техносфера, 2003. - 416с.
4. Снуриков А.П. Комплексное использование сырья в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1986. – 194 с.
5. Хмельницкий А.Г. Использование вторичных материальных ресурсов в качестве сырья для промышленности // Муниципальные и промышленные отходы: способы обезвреживания и вторичной переработки - аналитические обзоры. Новосибирск, 1995, серия Экология. – С.44-58

## ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ ВО ФРУКТОВЫХ СОКАХ РАЗНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

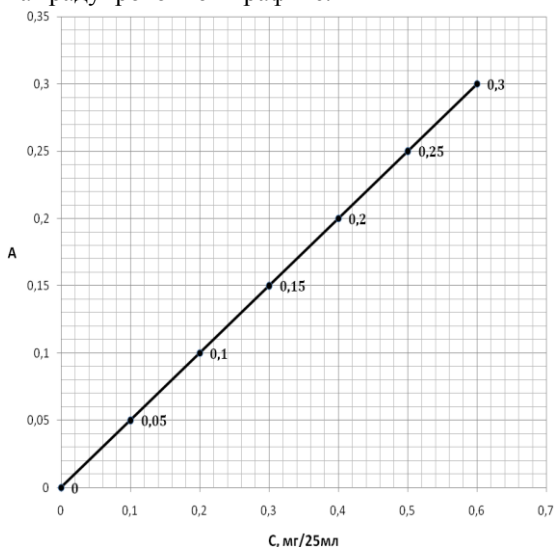
**Юрова Н.С., Данчук А.И., Юрова Л.А.**

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83  
E-mail: nad4883@yandex.ru

Аскорбиновая кислота – витаминное средство, которое не образуется в организме человека, а поступает только с пищей. Она участвует в регулировании окислительно-восстановительных процессов, углеводного обмена, свертывании крови, в синтезе стероидных гормонов: повышает устойчивость организма к инфекциям, уменьшает сосудистую проницаемость, снижает потребность в витаминах В1, В2, А, Е, фолиевой кислоте.

Витамин С – одно из основных звеньев системы антиоксидантной защиты организма от рака, и, более того, он признан одним из сильнейших противораковых средств среди питательных веществ.

Определение аскорбиновой кислоты в соках проводилось фотометрическим методом с использованием реактива Фолина (молибденовый реактив), который при взаимодействии с аскорбиновой кислотой восстанавливается до молибденовой сини. Зависимость оптической плотности от концентрации аскорбиновой кислоты представлена на градуировочном графике.



Содержание аскорбиновой кислоты в свежевыжатых соках и соках разных производителей представлены в таблицах 1 и 2 соответственно.

Таблица 1.Содержание аскорбиновой кислоты в свежевыжатых соках.

№ п/п	Сок	Val., мл	A	C, мг/ал.	C, г/л
1	Апельсиновый	0,5	0,326	0,6	1,2
2	Лимонный	0,5	0,35	0,63	1,26
3	Киви	0,25	0,379	0,68	2,72
4	Мандариновый	0,5	0,241	0,43	0,86
5	Грейпфрутовый	0,5	0,163	0,28	0,56

Val. – объем аликвоты

C, мг/ал. – концентрация (мг/аликвота)

Таким образом, в свежевыжатых соках содержание аскорбиновой кислоты варьируется от 0,56 г/л до 2,75 г/л. Наибольшее содержание аскорбиновой кислоты – в соке киви, наименьшее – в грейпфрутовом соке.

Таблица 2. Содержание аскорбиновой кислоты в соках разных производителей.

№ п/п	Сок	Производитель	V ал, мл	A	C, мг/ал.	C, г/л
1	Нектар груша с яблоком	"Фрутония"	0,50	0,281	0,50	1,00
2	Нектар яблочный	"Моя семья" ОАО "Нидан соки"	0,50	0,116	0,22	0,44
3	Нектар грушево-яблочный с мякотью	"Фруктовый сад" ОАО "Лебедянский"	0,50	0,195	0,35	0,70
4	Нектар ананасовый	"Фруктовый сад" ОАО "Лебедянский"	0,50	0,660	0,47	0,94
5	Нектар банановый	"Ясли сад" ЗАО "Мултон"	0,50	0,369	0,66	1,32
6	Нектар персик-яблоко	"Моя семья" ОАО "Нидан соки"	0,50	0,287	0,53	1,06
7	Яблочный сок	"J7" ОАО "Вимм-Биль-Данн"	0,50	0,212	0,38	1,76
8	Персиковый нектар с мякотью	"J7" ОАО "Вимм-Биль-Данн"	0,50	0,356	0,65	1,30

9	Нектар банан с мякотью	Малышам Фрутоняня	0,25	0,300	0,54	2,16
10	Нектар виноградно-яблочный	"Моя семья" ОАО "Нидан соки"	0,50	0,295	0,54	1,08
11	Яблочный нектар	"Любимый" ОАО "ВБД Напитки"	0,50	0,247	0,45	0,90
12	Сок апельсиновый с мякотью	"J7" ОАО "Вимм-Биль-Данн"	0,50	0,349	0,63	1,26
13	Сок яблочно-виноградный	"Сады Придонья"	0,50	0,174	0,30	0,60
14	Нектар яблочный	"Фруктовый сад" ОАО "Лебедянский"	0,50	0,167	0,30	0,66
15	Тыква с мякотью	Малышам Фрутоняня, ОАО "Прогресс"	0,50	0,312	0,55	1,10
16	Апельсиновый нектар	"Любимый" ОАО "ВБД Напитки"	0,25	0,220	0,40	1,60
17	Сок яблочно-абрикосовый с мякотью	"Сады Придонья"	0,50	0,235	0,43	0,86
18	Персиково-яблочный нектар с мякотью	"Любимый" ОАО "ВБД Напитки"	0,50	0,232	0,41	0,82

Проанализировано 18 соков разных производителей. Установлено, что наибольшее содержание аскорбиновой кислоты содержится в банановом нектаре с мякотью производителя «Малышам Фрутоняня». Наименьшее количество – в яблочном нектаре производителя «Моя семья».

При сравнении свежевыжатого апельсинового сока и апельсинового нектара производителя «Любимый», установлено, что больше витамина С содержится в соке производителя «Любимый». Вероятно, что при производстве соков добавлена аскорбиновая кислота.

Не проводился анализ соков, имеющих собственную интенсивную окраску.

При анализе соков, содержащих мякоть, проводилась специальная пробоподготовка.

Произведенное сравнение не учитывает длительность хранения фруктов.

