

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ХИМИИ





*10 корпус Саратовского государственного университета
им. Н.Г. Чернышевского*



*1 корпус Саратовского государственного университета
им. Н.Г. чернышевского,
Институт химии*

Федеральное агентство по образованию
ГОУ ВПО «Саратовский государственный университет
им. Н.Г Чернышевского»

РХО им. Д.И Менделеева, Саратовское региональное отделение
Российская академия естественных наук,
Саратовское региональное отделение

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ХИМИИ**

Межвузовский сборник научных трудов
июнь 2011 года

КУБиК
Саратов
2011

УДК [541+542]

ББК

С56

С56

Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сборник науч. трудов VIII Всерос. конф. молодых ученых с междунард. участием. Саратов: Изд-во «КУБиК». 2011. 421 с: ил.

ISBN

Сборник содержит статьи докладов VIII Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии», проводимой на базе Института химии Саратовского государственного университета им. Н.Г.Чернышевского. Представлены результаты исследований, выполненных в рамках научных направлений по актуальным проблемам физико-химии неорганических систем и материалов, органической химии, биохимии и биотехнологии, аналитической химии и химической экологии, теоретической и прикладной электрохимии, физико-химии высокомолекулярных соединений, компьютерной химии, структуры и реакционной способности химических соединений, физико-химии композиционных и наноструктурных материалов, теории и методики преподавания химии.

I, II, III, IV, V, VI и VII Всероссийские конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» состоялись в Саратове в 1997, 1999, 2001, 2003, 2005, 2007 и 2010 годах.

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

The collected book contains the papers of the reports presented at VII All-Russian Conference of young scientists "Contemporary Problems of Theoretical and Experimental Chemistry" held at the Department of Chemistry, N.G. Chernyshevsky Saratov State University. The results of investigations carried out within the scientific directions involving actual problems of the physical chemistry of inorganic systems and materials, organic chemistry, biochemistry and biotechnology, analytical chemistry and chemical ecology, theoretical and applied electrochemistry, the physical chemistry of polymers, computational chemistry, structure and reactivity, the physical chemistry of composite and nanostructured materials, the theory and methods of teaching chemistry are presented.

The First, Second, Third, Fourth, and Fifth All-Russian Conferences of young scientists «Contemporary Problems of Theoretical and Experimental Chemistry» took place in Saratov in 1997, 1999, 2001, 2003, 2005, 2007 and 2010.

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

Редакционная коллегия:

Директор Института химии, д.х.н. О.В. Федотова (отв. редактор); д.х.н. А.Б. Шиповская (зам. отв. редактора); к.х.н. Н.О. Гегель (отв. секретарь); аспирант А. Б. Транковский (секретарь); д.ф.-м.н. Д.А. Усанов; д.соц.н. Е.Г. Елина; к.соц.н. И.Г. Малинский; д.х.н. С.Н. Штыков; д.х.н. И.А. Казаринов, д.ф.-м.н. В.И. Кленин, д.х.н. А.П. Кривенько; д.х.н. Р.И. Кузьмина; д.х.н. С.П. Муштакова; д.х.н. А.Н. Панкратов; к.х.н. Н.В. Пчелинцева; д.х.н. Р.К. Чернова; д.т.н. В.А. Решетов.

УДК [541+542]

ББК24

Работа издана в авторской редакции

ISBN

© Издательство «КУБиК»

СОДЕРЖАНИЕ

Секция 1. Физико-химия неорганических и органических систем и материалов.....	Ошибка! Закладка не определена.
Секция 2. Органическая химия, биохимия и биотехнология	Ошибка! Закладка не определена.
Секция 3. Аналитическая химия и химическая экология	96
Секция 4. Физико-химия высокомолекулярных соединений.....	7
Секция 5. Теоретическая и прикладная электрохимия	206
Секция 6. Компьютерная химия. Структура и реакционная способность.....	217
Секция 7. Физико-химия композиционных и наноструктурных материалов.....	240
Секция 8. Катализ в нефтепереработке.....	246
Секция 9. Теория и методика преподавания химии.	

Секция 1
ФИЗИКО–ХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
И ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ
И МАТЕРИАЛОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСТОТЫ НЕКОТОРЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПРИБОРЕ ДСК-500

Агафонова Е. В., Мощенский Ю. В.

Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244
E-mail: ev-agaf@yandex.ru

Проблемы определения и контроля чистоты химических веществ существуют практически во всех отраслях промышленности, связанных так или иначе с синтезом, переработкой и хранением различных веществ и материалов. Очень остро эта проблема стоит и в фармацевтической отрасли промышленности, поскольку действующие стандарты жестко регламентируют чистоту лекарственных препаратов. Лекарственные препараты относятся к классу высокочистых и наличие в них даже небольшого количества примесей может существенно повлиять на терапевтический эффект и безопасность их применения. Государственная фармакопея регламентирует, как правило, содержание определённых примесей, но не регламентирует методы оценки чистоты препаратов, поэтому «концентрация неконтролируемых примесей может быть достаточно высокой со всеми вытекающими из этого последствиями» [1]. Поэтому актуальна проблема выбора метода, позволяющего производить быструю оценку чистоты лекарственных препаратов в сочетании с высокой точностью.

Для определения чистоты органических веществ широко применяются методы спектроскопии, излучения и рентгеновской спектроскопии, активационный и полярографический анализ, масс-спектрометрия, хроматография, хромато-масс-спектроскопия, спектроскопия поглощения, позволяющие идентифицировать примеси. Однако все эти методы требуют больших материальных и временных затрат, поэтому находят ограниченное применение в основном для научно-исследовательских целей.

Появление высокоточной аппаратуры дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) отечественного производства позволяет получать достаточно точные результаты по чистоте, сопоставимые с результатами, получаемыми вышеперечисленными методами. Методы термического анализа применимы в случаях, когда необходимо определить суммарное количество примесей, без определения

качественного состава. Главными достоинствами методов термического анализа при определении чистоты являются экспрессность, высокая точность и невысокие затраты на аппаратуру.

Применение методов термического анализа основано на явлении криоскопии – явлении понижения точки плавления загрязненного вещества по сравнению с чистым. Точка плавления / затвердевания – это температура, при которой бесконечно малое количество твердого вещества находится в равновесии с жидкостью при проведении измерений в равновесии с воздухом при давлении 1 атм.

Нами исследована возможность и разработана методика определения чистоты лекарственных веществ на отечественном дифференциальном сканирующем калориметре теплового потока ДСК-500В, который по своим основным техническим характеристикам не уступает зарубежным аналогам [2].

Применение дифференциального сканирующего калориметра позволяет оценивать чистоту вещества качественно и количественно. Качественное сравнение чистоты основано на том, что форма пика загрязненного вещества более «размыта» по сравнению с формой пика чистого вещества, выполняется визуально.

Количественное измерение чистоты основано на применении уравнения Вант-Гоффа:

$$T_s = T_0 - \frac{RT_0^2 X_2}{\Delta H_f} \frac{1}{F},$$

где T_s – температура плавления образца; T_0 – теоретическая температура плавления чистого компонента; R – газовая постоянная; X_2 – молярная доля примесей; F – доля образца, плавящегося при температуре T_s ; ΔH_f – теплота плавления чистого компонента.

Методика заключается в следующем. Предварительно тщательно калибруется по температуре и теплоте плавления высокочистых эталонных металлов дифференциальный сканирующий калориметр. Образец исследуемого вещества взвешивается на аналитических весах SHIMADZU AUW120D с погрешностью 1 мг, программируется нагрев образца таким образом, чтобы скорость нагрева до температуры, ниже температуры плавления на 10 – 15 градусов, составляла 8 а далее – 0,5...1 град/мин, производится запись плавления образца. Площадь пика, ограниченную базовой линией и кривой плавления, разбивается на ряд участков, каждый из которых соответствует плавлению при данной температуре (рис.1). Находятся площади, соответствующие этим температурам и отношения этих площадей плавления к общей площади

плавления пика образца F. Далее строится график прямо пропорциональной зависимости температуры плавления образца T_s от F_1 .

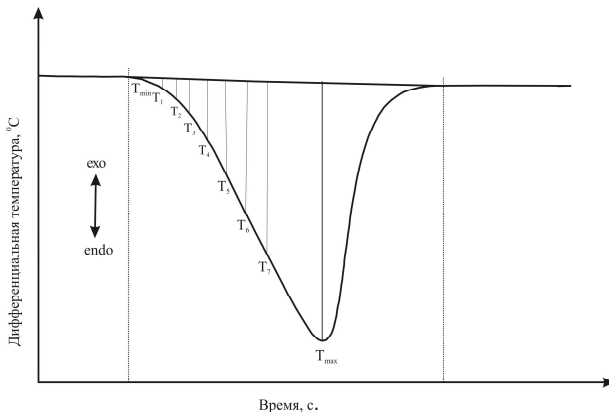


Рис.1 – Определение чистоты лекарственных веществ криоскопическим способом

Прямая пересечет ось ординат в точке T_0 , а по наклону прямой определяется мольная доля примесей. Если зависимость не получается прямо пропорциональной, для линеаризации следует использовать уменьшить массу навески (до 2-4 мг) и использовать скорость нагрева не более 1°C . Интегрирование пика следует проводить в пределах 10-50% площади пика, для точного определения должно быть определено не менее семи точек температур. Эти рекомендации даны в связи с необходимостью проводить эксперимент в условиях, максимально близких к равновесным.

К достоинствам ДСК-500В, помимо невысокой стоимости, можно отнести высокие чувствительность и стабильность базовой линии, поэтому для проведения опыта по определению чистоты не требуется больших количеств вещества (достаточно 0,5 мг и менее). По одной термограмме вещества можно получить все сведения для расчета чистоты.

Предложенным методом были определена чистота кофеина, которая составила 99,974%, а по данным хромато-масс-спектрологии чистота этого же образца кофеина составила 99,99%, таким образом, абсолютная погрешность определения чистоты составила менее 0,02%.

Литература

1. Попков В.А., Дугачева Г.М. Криоскопический метод определения чистоты лекарственных веществ. М.: Медицина, 1999. 168 с.
2. Мощенский Ю.В. *ИТЭ*, 2003, 6, 143–144.

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ РАСТВОРОВ ЖИДКОГО СТЕКЛА

Базанов А. В.

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН
153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1
E-mail: bazanov@hotmail.ru

Одним из эффективных технологических приемов, используемых для формирования высокопрочных мелкозернистых бетонов, является введение в цементный раствор водного раствора силиката натрия. Исследования, проведённые в последние годы показывают, что использование механической или же комбинированной механохимической активации жидкофазных функциональных добавок в бетоны позволяет, с одной стороны существенно уменьшить концентрацию этих добавок, а с другой стороны улучшить структуру и свойства бетонов. В настоящем сообщении представлены результаты исследования влияния механохимической импульсно-вихревой активации растворов силиката натрия, используемых в качестве добавок в бетоны, на структуру и свойства последних.

Целью исследования являлось получение композит-бетона, обладающего высокой прочностью и ускоренными сроками схватывания, и вследствие этого применимого в условиях действия низких температурах и повышенной влажности.

Для осуществления процессов механохимической активации растворов жидкого стекла нами был разработан и изготовлен принципиально новый ударно-вихревой аппарат (рис. 1), в котором резко повышена энергонапряжённость активации жидкофазных сред, уменьшено время их пребывания в аппарате и снижено тепловыделение. Главной особенностью этого аппарата является возможность осуществлять обработку жидкофазных сред не только в сплошных, но и в высокоскоростных дисперсно-капельных потоках. При этом капли обрабатываемой системы подвергаются импульсному механическому нагружению, гидродинамическому вихревому и акустическому воздействию. Схема установки для активации растворов силиката натрия представлена на рисунке.

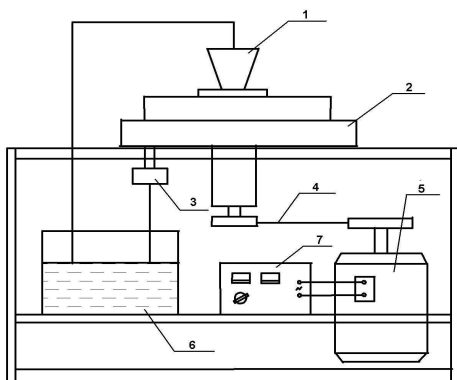


Рис. 1. Схема установки для активации цементного геля: 1 – входной патрубок; 2 – активатор; 3 – магнит совмещенный с патрубком; 4 – ременная передача; 5 – электромотор; 6 – емкость для жидкости; 7 – блок регулировки скорости вращения ротора.

Активация растворов проводилась в непрерывном режиме при максимальной

частоте вращения ротора установки. Варьировали кратность обработки раствора. Процесс обработки растворов осуществлялся следующим образом. Водный раствор силиката натрия с функциональными добавками заданной концентрации заливали в ёмкость 6. Из ёмкости 6 раствор поступал в рабочую камеру аппарата. В ней раствор первоначально подвергался диспергированию, затем в виде вихревого воздушно-капельного потока подвергался ударно-импульсному и акустическому воздействию. Активированную растворную систему выгружали через патрубок 3 в приёмную ёмкость 6. Раствор затворения, содержащий растворённые функциональные добавки использовали для приготовления стандартных образцов (образцы - цементные балочки размером 40x40x160 мм), которые после завершения процесса твердения испытывали на предел прочности, используя гидравлические прессы ПГ-100 и ИПС-200.

Установлено что при активации водного раствора силиката натрия происходило ускорение сроков схватывания. При этом начало и конец схватывания портландцементного раствора сдвигались в сторону уменьшения на 20%. Анализ кинетики роста прочности цементного камня при активировании воды затворения с функциональными неорганическими добавками показывал, что прирост прочности в ранние сроки твердения цементного камня составляет 10-15%, в 28-ми суточном возрасте 1-2%. Цементные растворы, приготовленные на воде затворения с добавками силиката натрия, показали высокие результаты по скорости набора прочности и срокам схватывания.

Известно, что рН среды играет важную роль в процессе гидратообразования и твердения цементных систем, поэтому нами были проведены исследования по выявлению влияния параметров механической обработки воды затворения на изменение её рН, а также электропроводности и температуры.

Показано что в результате активации водных систем затворения, вследствие протекания комплекса физико-химических эффектов и явлений (кавитации, десорбции CO_2 , механолиза H_2O и др.) рН интенсивно возрастает (при концентрации силиката натрия свыше 30 г/л.) Наряду с изменением рН происходит также и увеличение электропроводности воды на 3-8% (в зависимости от режимов обработки). Этот эффект, по всей вероятности, связан с изменением степени гидратации ионов, повышением степени диссоциации солей, находящихся в водном растворе силиката натрия.

Нами был проведен анализ и классификация основных физических, физико-механических и физико-химических эффектов и явлений, происходящих в жидкофазных системах при интенсивных гидромеханических и акустических воздействиях.

На основе экспериментального исследования выявлено влияние определяющих параметров обработки водного раствора силиката натрия в новом аппарате на закономерности формирования структуры мелкозернистых бетонов на основе цементных вяжущих и органических добавок. Исследовано влияние фракционного состава наполнителя на свойства высокопрочного мелкозернистого бетона.

Выявлено, что наилучшие прочностные характеристики показывает бетон с добавкой в качестве наполнителя жидкого стекла с концентрацией 3 г/л при 6-кратной обработке в аппарате. По данным испытаний установлено, что введение небольшого количества (0,3-3 г/л) водного раствора силиката натрия в состав бетона, приводит к увеличению прочности бетона на 10-15%. Дальнейшее увеличение количества вводимого водного раствора силикатов натрия (свыше 30 г/л) приводит к снижению прочности бетона. Следует отметить, что введение в бетон силиката натрия, активированного при разных режимах позволяет гибко регулировать сроки схватывания бетона.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ «Научные основы физико-химической механики новых мелкозернистых композит-бетонов с заданными структурой и свойствами, регулируемые механохимическими воздействиями №09-08-13671-офи ц».

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПАУНДОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Мялкин И.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950, г. Н.Новгород, пр. Гагарина, 25
E-mail: i.v.myalkin@gmail.com

Основным способом отверждения жидких радиоактивных отходов (ЖРО) различного состава для обеспечения дальнейшего безопасного хранения является их цементирование [1]. Проходящие при этом экзотермические реакции гидратации компонентов сухой смеси и образование новых фаз в ходе твердения, а также дополнительный нагрев компаунда вследствие радиоактивного распада могут привести к нарушению структуры как самого матричного, так и конструкционных материалов хранилища в случае затрудненного теплоотвода. Последнее характерно в случае использования для хранения компаунда отсеков большого объема, какие планируются строить на ФГУП «ПО «Маяк». Аналогичные проблемы с разогревом компаунда могут наблюдаться при цементировании композиций от кубового остатка, образующегося при упаривании жидких радиоактивных отходов АЭС. Однако, кубовые остатки АЭС отличаются от жидких отходов средней активности (САО) «ПО «Маяк», прежде всего, наличием в своем составе бората натрия, гидроксидов натрия и калия в значительных концентрациях, а также оксалатов, комплексонов и ПАВ. Данные компоненты могут существенно затруднять гидратацию и твердение цементного материала, влияя на тепловые характеристики данных процессов и свойства цементного компаунда.

В представленной работе с использованием калориметра ДАК1-1А [2,3] проведены калориметрические исследования процессов твердения цементных компаундов, содержащих компоненты жидких САО и кубовых остатков АЭС и определено влияние состава отверждаемого раствора на характер тепловыделения для указанных процессов. Калориметр позволяет измерять скорость теплового потока от 10^{-6} до 0.5 Дж/сек в течение практически неограниченного времени в диапазоне температур 303 - 473 К при дрейфе чувствительной схемы не более 0.75 мкВ/К.

Установлено, что введение в состав компаунда низкокальциевой золы Рефтинской ГРЭС или Аргаяшской ТЭЦ позволяет значительно снизить тепловыделение в процессе его твердения. Снижение доли портландцемента в сухой смеси компаунда в 5 раз уменьшает удельную энтальпию твердения более чем в 3 раза – с 200 до 60 Дж/г. Наблюдается снижение энтальпии твердения (с 83 до 75 Дж/г) при возрастании концентрации раствора нитрата натрия с 300 до 600 г/л, связанное с замедлением процессов гидратации в присутствии большого количества соли. Раствороцементное отношение (РЦО) также влияет на энтальпию твердения – последняя возрастает (с 130 до 200 Дж/г) при увеличении РЦО (с 0.35 до 0.68 см³/г).

Как следует из данных, полученных при отверждении нитратсодержащих САО и кубовых остатков АЭС, процесс твердения цементных компаундов может быть разделен на три стадии, что согласуется с классическими представлениями на указанные процессы [4]. Первый этап (около 0.5 часа) характеризуется резким ростом тепловыделения (3-5 мин) с дальнейшим его спадом. В ходе него в процессе гидролиза трехкальциевого силиката (одного из основных минералов в цементе) выделяется гидроксид кальция, образуя пересыщенный раствор, из которого тотчас начинают осаждаться первые новообразования. Далее наступает вторая стадия гидратации, «индукционный» период, для которой характерно образование мелких гидросиликатов кальция. Данная стадия отличается пониженным тепловыделением и длится около 4-5 часов. Указанные стадии проходят для обоих составов практически идентично, с несколько меньшей интенсивностью у состава с кубовым раствором АЭС. Затем в компаунде с нитратсодержащими отходами САО наблюдается рост тепловыделения (тепловая мощность возрастает с 0.15 до 0.4 мВт/г смеси), связанный с прохождением третьей стадии гидратации цемента, в ходе которой начинается кристаллизация гидроксида кальция из цементного раствора. У состава с кубовым остатком АЭС третья стадия гидратации по тепловым эффектам столь явно не выражена – мощность тепловыделения практически монотонно снижается, достигая нуля через 70 часов после затворения смеси.

Следует отметить, что соли борной кислоты, содержащиеся в кубовом растворе АЭС, существенно тормозят процессы гидратации и твердения цемента, причем в значительно большей степени, чем нитрат натрия. Данный факт подтверждается увеличенным в два-три раза (относительно состава с раствором САО) временем затвердевания борсодержащего компаунда – около 3 сут. В то же время результаты

прочностных испытаний образцов свидетельствуют о том, что за 28 сут указанные процессы нивелируются, что приводит к набору компаундами равной прочности.

Проведенные калориметрические исследования позволили подобрать оптимальные параметры отверждения нитратсодержащих САО и кубовых остатков АЭС. Полученные в ННГУ данные по тепловыделению перспективных цементных смесей и результаты проведенного на «ПО «Маяк» эксперимента по определению разогрева образца компаунда в укрупненной модели отсека позволят в дальнейшем верифицировать использованную в ходе предварительных расчетов математическую модель процесса разогрева отсека хранилища и внести при необходимости в нее коррективы.

Литература

1. П.В. Козлов, О.М. Слюнчев, С.И. Ровный, О.Л. Масанов / Цементирование как способ отверждения жидких радиоактивных отходов / Цемент и его применение, 2009, вып. 6, стр. 67-72;
2. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Машкинов Л.Б., Гермер Ю.Э. Дифференциальные автоматические калориметры разного назначения. // 4 Всесоюз. конф. по калориметрии: Тез. докл. / Тбилиси. 1973. С. 539–543.
3. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М.: Изд-во ин. лит. 1963. 477 с.
4. Баженов Ю.М. Технология бетона. Учебник. – М.: Изд-во АСВ, 2003. 500 с.

АДСОРБЦИЯ ФЛОКУЛЯНТА КП-1020 СОРБЕНТОМ СВ-1-А С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКОГО И ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДОВ

Шачнева Е.Ю.

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

Интерес к изучению адсорбции на различных сорбентах органических соединений обусловлен их серьезным влиянием на качество природных вод, а также широким применением во многих отраслях промышленности, что свидетельствует о несомненной актуальности исследуемого вопроса.

В связи с этим целью рассматриваемого исследования является изучение закономерностей адсорбции флокулянтов на сорбенте СВ-1-А с использованием различных методов исследования.

В работе приведены результаты сравнительного изучения адсорбции флокулянта КП-1020 на сорбенте СВ-1-А с использованием фотометрического (СФ) и вискозиметрического (ВМ) методов [1-4].

Реагенты и аппаратура. Сорбент СВ-1-А (получение и свойства описаны в [1]); флокулянт (ФЛ) серии АК-631(КП-1020 - ТУ 6-02-00209912-41-94, тех.регламент от 20.06.98 г.; изготовитель – ФГУП «Саратовский НИИ Полимеров «ООО «Гель-Сервис» г. Саратов) (1,0%-ный раствор); ксиленоловый оранжевый (КО), $1 \cdot 10^{-4}$ М водный раствор; нитрат неодима (Nd), $1 \cdot 10^{-4}$ М водный раствор; ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 8; фотокориметр ПЭ-5400в.

Результаты опытов и расчетов с использованием фотометрического и вискозиметрического методов приведены в табл.1.

Таблица 1

Основные характеристики сорбции флокулянта КП-1020 на сорбенте СВ-1-А, полученные с использованием фотометрического и вискозиметрического методов [1-4] (n=6, P=0,95, t_p=2,57)

Фотометрический метод	Флокулянт	Константы сорбции · 10 ⁻² при 298К	-ΔН, кДж/моль	-ΔG ₂₉₈ , кДж/моль	ΔS ₂₉₈ , Дж/моль·К	Γ _∞ , мг/г при 298К
		КП-1020	0,15±0,01	6,65±0,60	15,45±1,50	29,53±2,00
Вискозиметрический метод	Флокулянт	Константы сорбции · 10 ⁻² при 298К	-ΔН, кДж/моль	-ΔG ₂₉₈ , кДж/моль	ΔS ₂₉₈ , Дж/моль·К	Γ _∞ , мг/г при 298К
		КП-1020	0,10±0,01	8,31±0,80	13,18±1,30	16,33±1,60

Полученные в ходе исследования величины изменения энтальпии и изобарно-изотермического потенциала свидетельствуют о самопроизвольном характере процесса сорбции.

Как видно из представленных значений предельной сорбции (Γ_{∞}) сорбент достаточно эффективен и может быть использован для аналитических целей, а также для удаления из воды веществ данного класса.

Сравнение методов изучения сорбции флокулянта КП-1020 на сорбенте СВ-1-А позволило установить, что значения констант сорбции, основных термодинамических характеристик имеют близкие значения, что позволяет сделать вывод о чувствительности и применимости используемых методов исследования.

Фотометрический метод обладает определенными преимуществами использования - это быстрота и простота выполнения, минимальное количество вещества, чувствительность реакции, цветовая контрастность реакции. Сложность использования вискозиметрического метода анализа с этой точки зрения - это отсутствие визуального эффекта.

Литература

1. Алыков, Н.М. Исследование процесса сорбции флокулянтов на сорбенте СВ-1-А [Текст]/ Н.М Алыков, Е.Ю. Шачнева // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2010. – № 8. – Т.53. – С. 50-54.
2. Алыков, Н.М. Изучение сорбции флокулянтов на сорбенте СВ-1-А [Текст]/ Н.М Алыков, Е.Ю. Шачнева // Безопасность жизнедеятельности. – 2010. – № 8. – С. 39-42.
3. Алыков, Н.М. Сравнительное изучение адсорбции флокулянта КП-1020 на сорбенте СВ-1-А фотометрическим и вискозиметрическим методами [Текст]/ Н.М Алыков, Е.Ю. Шачнева // Естественные науки. – Изд. дом «Астраханский университет». Журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2011. - № 1.
4. Алыков, Н.М. Оценка влияния флокулянтов различных классов на природные и промышленные объекты [Текст]/ Н.М Алыков, Е.Ю. Шачнева // Водочистка. – 2011. - № 3. – С. 27.

ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ ВОДА–ТЕТРАГИДРОФУРАН

Смотров М.П.

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

Тетрагидрофуран (ТГФ) широко применяется в качестве растворителя в органическом синтезе, является сырьем для получения некоторых полимеров и фармацевтических средств. Смеси ТГФ с различными растворителями, в том числе с водой, находят применение, например, в органическом синтезе и для приготовления буферных растворов.

Растворимость компонентов двойной системы вода–ТГФ ранее исследовалась в работах [1–3]. В работе [1] авторы впервые установили, что диаграмма данной системы характеризуется замкнутой бинадальной кривой с двумя критическими точками: нижняя критическая температура растворения (НКТР) равна 71.8°C (53.5 мас.% ТГФ), а верхняя (ВКТР) – 137.1°C (48 мас.% ТГФ). Позже в работе [2] эти же авторы исследовали эту систему более подробно, они привели данные по растворимости этой системы и координаты критических точек, определенные согласно правилу Кайете–Матиаса НКТР – 71.8°C (53 мас.% ТГФ), а ВКТР – 137.1°C (48 мас.% ТГФ). В работе [3] авторы изучали смеси воды и ТГФ в интервале температур 71–95°C. Точных координат нижней критической точки (НКТ) они не привели. Они указали состав смеси (54.0 мас.% ТГФ), при котором объемы фаз и значения показателя преломления фаз равны. Данные по растворимости не приводятся.

Целью настоящей работы являлось политермическое изучение взаимной растворимости компонентов двойной системы вода–ТГФ и экспериментальное определение координат критических точек в этой двойной системе.

Предварительно ТГФ очищали от следов пероксидов кипячением с обратным холодильником в течение получаса с добавкой 0.5 мас.% хлорида меди (I) (CuCl был свежеполученный). После этого ТГФ сушили над гранулированным гидроксидом калия в течение недели, а затем перегоняли [4]. Физико-химические свойства очищенного ТГФ хорошо согласуются с литературными данными (табл. 1).

Таблица 1.

Физико-химические свойства ТГФ

Константа	Литературные данные	Наши данные
Температура кипения, °С	65.6–66.0 [5]	65.0–65.5
Показатель преломления при 20°С	1.4068 [5] 1.4071 [6]	1.4072

В работе использовали бидистиллированную воду ($n_D^{20} = 1.3330$).

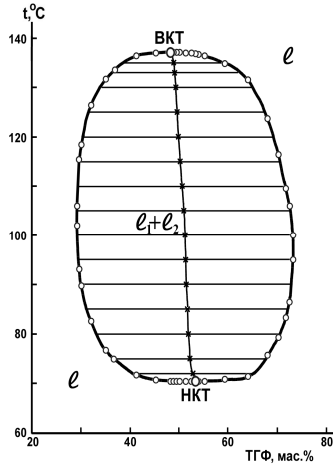


Рис. 1. Диаграмма растворимости двойной системы вода–ТГФ

Таблица 2. Взаимная растворимость компонентов системы вода–ТГФ

Мас.% ТГФ	t, °С	Мас.% ТГФ	t, °С	Мас.% ТГФ	t, °С
29.17	102.0 106.0	48.06	70.4 137.1	55.01	70.4 136.4
29.48	93.1 115.3	48.76	70.3 137.1*	59.14	70.8 134.8
30.03	89.7 118.3	49.34	70.3 137.1	63.88	71.3 131.5
31.95	82.5 126.3	49.92	70.3 137.1	67.74	75.6 123.7
34.92	76.7 131.7	51.19	70.3 137.0	70.02	79.2 116.3
36.78	74.9 133.5	52.26	70.3 136.9	71.51	83.2 109.5
41.16	71.6 136.3	53.22	70.3** 136.8	72.31	86.4 106.0
45.08	70.6 137.0	53.84	70.3 136.7	72.95	95.0 100.0

* – ВКТР, ** – НКТР

Политермическое исследование фазовых равновесий в исследуемой двойной системе проводили визуально-политермическим методом [7]. Методика проведения эксперимента подробно описана в работе [8].

Диаграмма двойной системы вода–ТГФ представлена на рисунке. Она характеризуется наличием замкнутой бинодальной кривой, отделяющей поле расслоения $l_1 + l_2$ от поля гомогенно-жидкого состояния I. На бинодальной кривой нами экспериментально найдены координаты двух критических точек–НКТ и ВКТ. Данные по взаимной растворимости компонентов системы представлены в табл.2.

Таблица 3. Составы равновесных жидких фаз в системе вода–ТГФ

t, °С	Мас.% ТГФ	
	Водн.фаза	Орг.фаза
72.0	40.3	65.0
75.0	36.6	67.5
80.0	33.0	70.4
85.0	31.1	72.1
90.0	29.9	72.7
95.0	29.4	72.9
100.0	29.1	72.9
105.0	29.1	72.6
110.0	29.2	71.6
115.0	29.5	70.4
120.0	30.3	69.0
125.0	31.5	67.4
130.0	33.7	64.7
133.0	36.1	62.0
135.0	38.5	58.9

На поле двухжидкофазного равновесия построены ноды (рис.) и определены графически составы равновесных жидких фаз при пятнадцати температурах (табл. 3). Через середины нод проведен диаметр Алексева, который характеризуется некоторой кривизной. По точкам пересечения диаметра с бинадальной кривой графически определили составы смесей, соответствующих НКТР и ВКТР. Определенные графически составы смесей, отвечающих критическим точкам, полностью совпали с найденными нами экспериментально.

В работе [9] сообщается, что при атмосферном давлении и низкой температуре ТГФ образует кристаллогидрат клатратного типа состава ТГФ·17Н₂О. Это согласуется с утверждением Николаева [10], что в двойных системах с наличием НКТР при низких температурах должно образовываться клатратоподобное химическое соединение между компонентами. С повышением температуры происходит разрушение этих клатратных структур, как следствие уменьшается взаимодействие между разнородными молекулами, что и приводит к расслаиванию на две жидкие фазы при некоторой температуре. Дальнейшее повышение температуры (в данном случае вплоть до 95-100°C) ведет к уменьшению растворимости (табл.3) в системе. При более высоких температурах наблюдается увеличение взаимной растворимости компонентов системы обусловленное, видимо, усилением теплового движения молекул, что приводит к полному смешению компонентов выше ВКТР.

Литература

1. Matous J., Hrnčirik J., Novak J.P., Sobr J. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1970. V. 35. № 6. P. 1904-1905.
2. Matous J., Novak J.P., Sobr J., Pick J. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1972. V. 37. № 8. P. 2653-2663.
3. Oleinikova A. and Weingärtner H. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 319. № 4. P. 119-124.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. // Перевод на русский язык Розенберга Е. Л., Коппель С. И. Москва: Мир, 1976. — 544 с.
5. Химическая энциклопедия / Ред. И.Л. Кнунянц. М.: Сов. энциклопедия. 1990. Т. 1-5.
6. Erol M., Koçak M., Richter P., Steiger A. Becker F. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1987. Vol 91. № 7. P. 731-737.
7. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука. 1976. 504 с.
8. Черкасов Д.Г., Смотров М.П. // Химические науки – 2006: Сб. науч. тр. - Вып.3. - Саратов: Изд-во «Научная книга», 2006. С.135-138.
9. Andrei Y. Manakov, Sergei V. Goryainov, Anna Y. Likhacheva and other. // Mendeleev Commun. 2000, V.10, № 2. P 80-82.
10. Николаев А.В., Яковлев И.И. Клатратообразование и физико-химический анализ экстракционных систем. Новосибирск: Наука. 1975. 191 с.

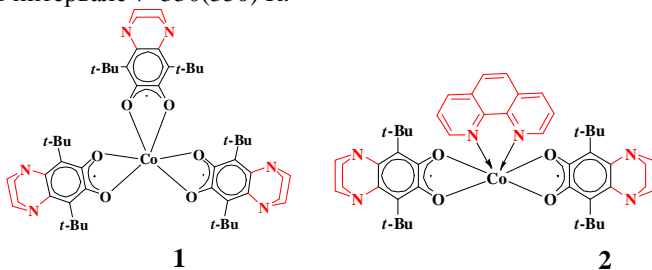
ТЕРМОДИНАМИКА *o*-СЕМИХИНОЛЯТОВ КОБАЛЬТА

**Арапова А.В.^а, Кочерова Т.Н.^а, Смирнова Н.Н.^б, Скородумова Н.А.^а,
Бубнов М.П.^а, Абакумов Г.А.^а**

^аУчреждение Российской академии наук
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН
603950, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

^бНаучно-исследовательский институт химии Нижегородского
государственного университета им. Н.И. Лобачевского
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23/5
E-mail: av_arapova@iomc.ras.ru

Методом адиабатической вакуумной калориметрии изучена теплоемкость (1,10-фенантролин)бис(4,5-(N,N-пиперазин-1,4-ди-ил)-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензосемихинон)кобальта (**1**) и *трис*(4,5-(N,N-пиперазин-1,4-ди-ил)-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензосемихинон)кобальта (**2**) в интервале 7–330(350) К.



Температурная зависимость теплоемкости комплекса **1** не имеет аномалий, в случае комплекса **2** в области 40–58 К наблюдается аномальное отклонение теплоемкости от нормального хода (максимальное отклонение отмечено при $T = 48.7$ К), энтальпия аномалии 118 ± 10 Дж/моль (рис. 1). По данным магнетохимических исследований комплекс **1** находится в высокоспиновом состоянии во всем изученном температурном интервале, а в комплексе **2** имеет место антиферромагнитное взаимодействие между парамагнитными центрами в молекулах комплекса.

Проведен анализ низкотемпературной теплоемкости исследованных комплексов на основе теории теплоемкости твердых тел Дебая и ее мультифрактального обобщения. Найденные значения фрактальной

размерности $D = 1.6$ для **1** и 1.8 для **2** свидетельствуют о преимущественно слоистом строении этих комплексов.

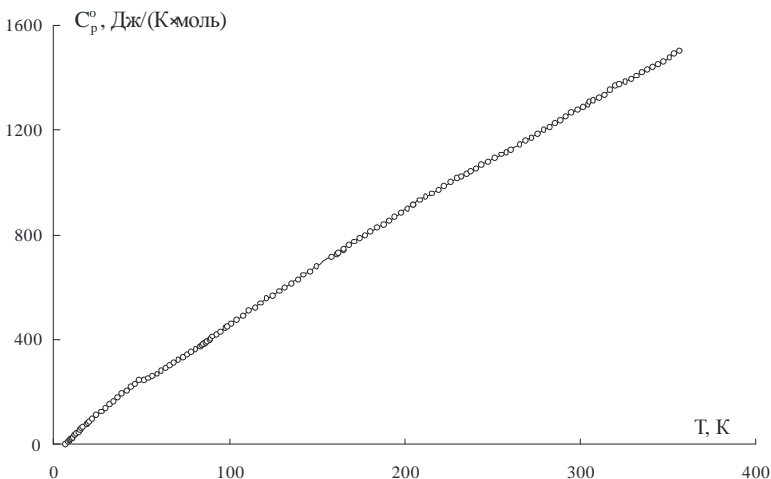


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости комплекса (I).

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 $T = 330(350)$ К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 10-03-00788, 11-03-97066), гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ-7065.2010.3), Программ фундаментальных исследований Президиума РАН (№№ 8, 21).

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЙОДА ИЗ ГИДРОМИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Акчурин С.В.

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

Существующие в мире технологии извлечения йода из различного гидроминерального сырья оптимизированы и давно не претерпевают каких-либо принципиальных изменений. Однако вместе с неизменностью способов остаются нерешенными и некоторые проблемы самого технологического процесса такие, например, как необходимость использования больших количеств подкислителя, что, в итоге, не может не сказаться на себестоимости конечного продукта. В работах [1,2] нами был предложен альтернативный способ извлечения галогенов, особенностью которого является совместное применение процессов ионного обмена и метода жидкостной экстракции, с использованием в качестве экстрагентов галогенид-ионов четвертичных аммонийных соединений (ЧАС), растворенных в различных органических растворителях. Были определены основные факторы, оказывающие влияние на эффективность извлечения указанного галогена. В данной статье будет более подробно рассмотрен один из них – природа органического растворителя, выбор которого является, во многом, определяющим для всего экстракционного процесса.

Известно, что важным фактором, влияющим на процесс извлечения йода, является межмолекулярная ассоциация ЧАС в органическом растворителе. Теоретически, чем менее ассоциирован экстрагент (в данном случае ЧАС), тем полнее и эффективнее будет протекать процесс извлечения. Соответственно, можно ожидать, что экстракция йодид-ионов из водного раствора будет тем лучше, чем выше растворяющая способность растворителя по отношению к применяемому экстрагенту, которая определяется различными показателями, в частности, параметром растворимости Гильдебранда (δ , $(\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$).

Для более детальной проработки этого вопроса были проведены исследования по выявлению влияния природы органической фазы на степень извлечения йодид-ионов на широком ряде малополярных растворителей (табл.1).

Таблица 1

Влияние природы растворителя на степень извлечения йодид-ионов

Название экстрагента	Название растворителя	Свойства растворителя		α , %
		ϵ	δ^* , (Дж/см ³) ^{1/2}	
тетрадецил-аммоний бромид	хлористый этилен	10,3	18,4	84,4
	хлористый метилен	8,93	18,6	86,6
	хлороформ	4,72	19,0	87,3
	толуол	2,38	18,2	96,8
	о-ксилол	2,57	18,4	97,9
	керосин	-	-	6,90
	октан	1,95	15,3	7,00

 α , % - степень извлечения йодид-ионов; ϵ – диэлектрическая проницаемость*величина δ для ЧАС составляет 20-30 (Дж/см³)^{1/2}

Важно отметить, что чем меньше разность между параметрами растворимости растворяемого вещества и растворителя, тем меньше должна проявляться тенденция молекул к ассоциации. Отсюда логично следует, что высокие значения степени экстракции йодид-ионов достигаются при использовании растворителей с величинами параметра Гильдебранда близкими его значениям для ЧАС. Становится понятным, что низкие значения степеней извлечения йодид-ионов, полученные при использовании октана и керосина, связаны, с заметной ассоциацией применяемых соединений в этих средах.

Между тем, в практических целях, было бы желательно использование в качестве растворителя именно керосина, как достаточно дешевой и широко применяющейся жидкой фазы. Реализация пути увеличения растворяющей способности керосина возможно при добавлении к нему соразтворителей с большими значениями δ , что и было нами реализовано (табл. 2).

Таблица 2

Влияние соразтворителя на степень извлечения йодид-ионов

C_v , % Система	α , %				
	0	1	2	5	10
керосин-ТБФ	6,90	11,2	23,9	28,1	93,7
керосин-метанол	6,90	11,4	18,3	36,5	45,0
керосин-хлороформ	6,90	56,0	85,2	83,1	83,1
керосин-о-ксилол	6,90	9,00	11,6	15,4	28,0

объемная концентрация соразтворителя; ТБФ – трибутилфосфат

Из таблицы хорошо видно, что добавление к керосину соразработителя с большим значением δ позволяет существенно увеличить степень извлечения йодид-ионов. Это открывает путь направленного подбора растворителей с заданными свойствами для практического применения.

Однако эти результаты были получены на объектах, не содержащих солевого фона. В тоже время известно, что многие гидроминеральные источники являются сильно минерализованными, что может уменьшать эффективность экстракции. По этой причине нами были проведены эксперименты на водно-солевых растворах, имитирующих состав природных йодсодержащих источников разной минерализации (рис.1).

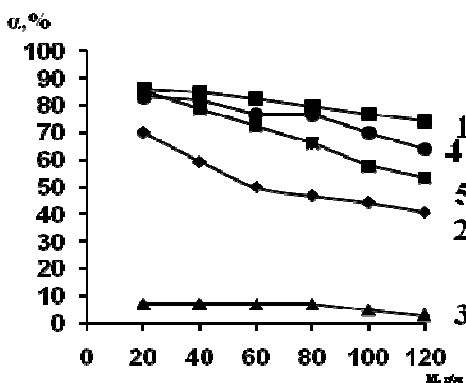


Рис. 1. Влияние общей минерализации раствора (М, г/л) на степень извлечения йодид-ионов при использовании в качестве экстрагента ТОАБ в различных растворителях: о-ксилол (1); хлористый метилен (2); керосин (3); керосин-хлороформ (5%) (4); керосин-ТБФ (15%) (5).

Видно, что с увеличением концентрации солевого фона закономерно уменьшается степень извлечения йодид-ионов. Однако применение в качестве растворителя о-ксилола или смешанных систем на основе керосина дает возможность достаточно полно извлекать галогенид-ионы даже из сильно минерализованных сред.

Таким образом, проведенные исследования позволяют обосновывать выбор растворителей для процессов экстракции в трактуемом нами подходе при извлечении йодид-ионов из гидроминерального сырья.

Литература

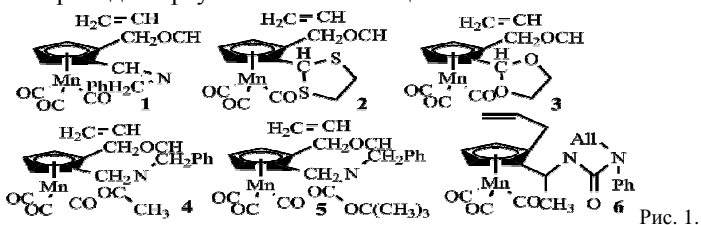
1. Акчурин С. В., Демахин А. Г., А. В. Шантроха. Физико-химические основы процесса получения концентратов йода и брома. IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу: тез. докл. – Пермь, 2010. С. 123.
2. Акчурин С. В., Демахин А. Г., Муштакова С. П., Шантроха А. В. Физико-химические основы получения концентрата йода // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2011. Т.54. №3. С. 53-57.

ФОТОХИМИЯ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНО- И ДИЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИМАНТРЕНА

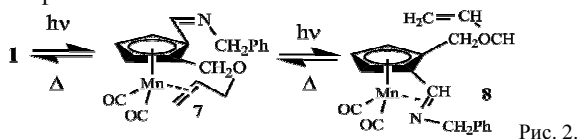
**Келбышева Е. С., Лойм Н. М., Езерницкая М. Г.,
Стрелкова Т. В., Борисов Ю. А.**

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

Фотолиз производных цимантрена, в боковой цепи которых находятся фрагменты, способные к координации с атомом Mn, приводит к образованию хелатных дикарбонильных комплексов с различной термодинамической и кинетической стабильностью [1]. С целью поиска новых соединений, обладающих фотохромными свойствами, в данной работе впервые получены дизащенные производные цимантрена **1-6** (Рис. 1) и изучено их фотохимическое поведение методами ЯМР и ИК спектроскопий. Общим для этих соединений является наличие в Cp-кольце двух заместителей - π-донорного аллильного фрагмента и n-донорных C=O групп от карбаматного, амидного или фрагмента мочевины, имина, ацетала и тиоацетала. Облучение растворов соединений **1-6** и **22** и **23** в бензоле или ТГФ проводили ртутной лампой мощностью 150 Ватт.



Изучение фотореакции **1** (Рис. 2) свидетельствует о первоначальном образовании хелатного комплекса **7** со связью Mn-олефин, который при облучении полным светом начинает изомеризоваться в иминовый хелат **8**. В темновых условиях **8** термически изомеризуется в более стабильный олефиновый хелат **7**.



Фотолиз **2** приводит к образованию хелатного комплекса **9** со связью Mn-S, который затем после 60%-ной конверсии **2** при облучении начинает изомеризоваться в олефиновый хелат **10**. В ходе темного процесса **9** полностью переходит в **10**, из которого в закрытой системе в присутствии CO образуется исходный трикарбонил **2**. Замена серы на кислород в ацетальном цикле соединения **3** приводит к образованию только олефинового хелатного комплекса **11** аналогичному **10**.

Ранее нами было показано [3], что в результате фотолиза монозамещенного соединения **12** (Рис. 3) образуется амидный хелатный комплекс **13** с λ_{\max} 509 nm, который затем за 30 min полностью термически изомеризуется в олефиновый хелат **14** с λ_{\max} 331 nm.

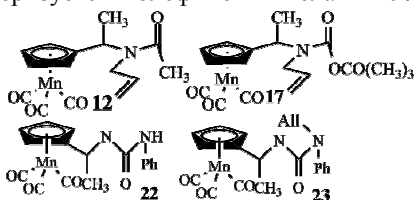


Рис. 3.

Фотолиз последнего снова приводит к образованию дикарбонильного хелата **13**. То есть между хелатами **13** и **14** имеет место обратимое фотохромное превращение. В случае же дизамещенного соединения **4** (Рис. 4) наблюдается в основном образование олефинового комплекса **15** и малое количество амидного комплекса **16**. Облучение **15** после полной конверсии **4** приводит к увеличению хелата **16**, который в темновых условиях в течение 15 мин изомеризуется в олефиновый хелат **15**.

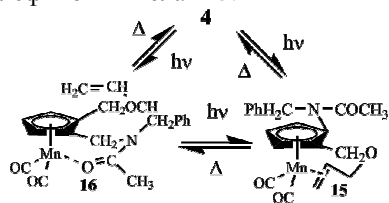


Рис. 4.

Недавно было показано, что фотолиз трет-бутилкарбаматов первичных и вторичных 1-аминоалкилцимантронов приводит к получению термодинамически стабильных в растворах дикарбонильных хелатных комплексов [2]. Облучение **17** (Рис. 3) приводит к образованию как олефинового **18**, так и карбаматного **19** дикарбонильных хелатов в соотношении 2:1, соответственно. Однако в темновых условиях **19** в полностью изомеризуется в термодинамически более стабильный **18**. Облучение **18** вновь приводит к появлению **19**,

который в темновых условиях снова переходит в **18** с величиной $t_{1/2}$ 2.5 min. Следовательно, хелаты **18** (λ_{\max} 341 nm) и **19** (λ_{\max} 516 nm) образуют обратимую фотохромную систему. Иная ситуация наблюдается при фотоллизе раствора трикарбонила **5** (Рис. 6). Одновременно образуются два хелатных комплекса – олефиновый **20** и карбаматный **21**, причем выход **21** не превышает 5%. Мониторинг этой фотореакции ИК-спектроскопией показывает, что оба комплекса образуются из **5** и не переходят друг в друга. После 100%-ной конверсии **5** в реакционной смеси присутствует только **20**, дальнейшее облучение которого не приводит к образованию хелата **21**.

Нами было показано, что облучение растворов **22** и **23** (Рис. 3) приводит к образованию только комплексов по С=О фрагмента мочевины, которые являются более стабильными, чем карбаматные или амидные с временами $t_{1/2}$ 24 h для **22** и $t_{1/2}$ 20 h для **23**, соответственно.

Введение алильного заместителя в Ср кольцо позволяет получить олефиновый комплекс **25** (Рис. 5). Так при облучении **6** одновременно возникают два хелатных комплекса **24** (λ_{\max} 519 nm) и **25** (λ_{\max} 334 nm) – по С=О и олефиновому фрагменту в соотношении 1:1. Однако в ходе дальнейшего облучения скорость образования **24** резко снижается. Тем не менее, облучение раствора **25** при полной конверсии **6** вновь приводит к увеличению количества **24**, который в темновых условиях снова изомеризуется в **25**. Таким образом, между дикарбонильными хелатами **7** и **8**, **15** и **16**, **24** и **25** образуются обратимые фотохромные системы.

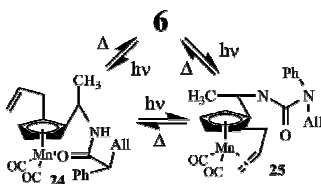


Рис. 5.

Литература

1. То Т. Т., Duke III С. В., Junker С. S. et. al. – *Organomet.*, **2008**, V. 27, № 2, стр. 289-296.
2. Telegina L.N., Ezernitskaya M.G., Godovikov Iv.A. et. al. – *Eur.J.Inorg.Chem.*, **2009**, №24, стр. 3636-3643.
3. Келбышева Е. С., Лойм Н. М., Езерницкая М. Г. и др. Тезисы VII Всероссийской интерактивной (с международным участием) конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" июнь 2010. Москва-Саратов, стр. 22.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН П-7 и ОХ-1.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА СОРБЦИИ ФЛОКУЛЯНТОВ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СОРБЕНТЕ СВ-1-А

Алыков Н.М., Шачнева Е.Ю.

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

Целью работы явилось изучение сорбции флокулянтов и неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ, на примере ОП-10) на сорбенте СВ-1-А, полученном из опок Астраханской области, и выяснение возможных механизмов процесса

Нами установлено, что флокулянты и НПАВ адсорбируются на тонкоизмельченных опоках Астраханской области, которые получили название сорбентов группы «СВ». Модификация сорбента «СВ» включала в себя введение в его массу связующего портландцемента-500 и окислителя – диоксида марганца (IV) (пиролюзита). Для создания сорбента с большим числом микропор в смесь «опока – портландцемент-500 – пиролюзит» вносили хлорид натрия. После вымывания хлорида натрия из готового сорбента формируется пористый материал, обладающий высокой сорбционной емкостью и, одновременно, высокой прочностью. Смысл введения пиролюзита заключается в получении сорбента, который обладает окислительными свойствами по отношению к низкомолекулярным органическим и неорганическим соединениям.

Решающая роль при обсуждении механизма сорбции принадлежит электронному строению твердого тела и адсорбирующихся на нем частиц. Так как сорбент СВ-1-А является сильнопористым, то можно предположить, что даже при значительных размерах частиц сорбционная активность этого сорбента будет достаточно высока.

Учитывая это, можно предположить поведение исследуемой системы, например, при адсорбции органических веществ из водных растворов на поверхность твердой фазы из объема раствора будут переходить вещества, молекулы которых способны образовывать химическую связь. Энергия этой связи должна быть настолько велика, чтобы стало возможным вытеснение с поверхности молекул воды, которые адсорбируются на сорбенте с образованием водородной связи. Большое значение также имеет и химическое строение адсорбата и функциональные группировки, входящие в его состав.

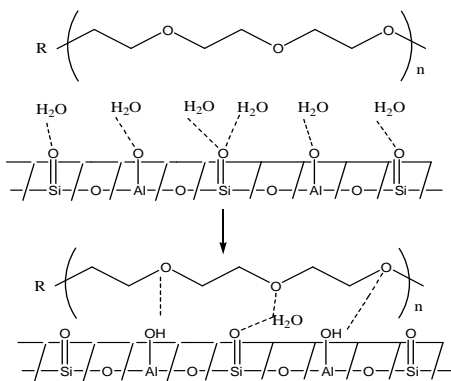


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая взаимодействие молекул НПВ с поверхностью опок

связей, как с водой, так и с поверхностными функциональными группами адсорбентов. Можно предположить, что под влиянием адсорбционного взаимодействия с поверхностью сорбента оксиэтиленовые цепи адсорбированных молекул НПВ растягиваются длиной осью параллельно поверхности раздела фаз и приобретают зигзагообразную форму.

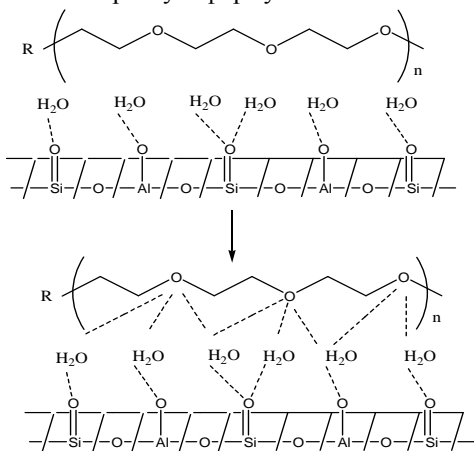


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая взаимодействие молекул НПВ с поверхностью опок

Механизм образования адсорбционных комплексов на опоках и сорбентах, полученных на их основе, рассмотрен нами как способность молекул НПВ образовывать с силинольными и силоксановыми группами алюмосиликатов слабые водородные связи, близкие к Ван-дер-Ваальсовым силам.

Также наличие атомов кислорода в полиоксиэтилированных цепях НПВ способствует образованию водородных

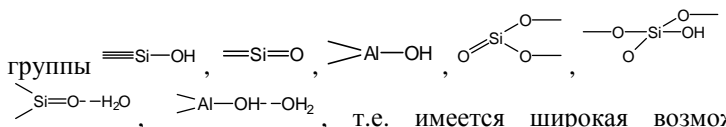
На рис. 1 и 2 приведены возможные схемы формирования адсорбционных комплексов. Согласно приведенным данным, поверхность сорбента покрыта тонким слоем адсорбционной воды.

В случае формирования адсорбционного комплекса, описанном на рис. 1. происходит вытеснение молекул воды и образование водородных связей между атомами кислорода в полиоксиэтиленовых цепях НПВ

и силоксановыми и силанольными группами сорбента, но формирование связей может происходить также при участии воды на поверхности сорбента (рис. 2). Естественно в реальных условиях могут происходить и те и другие взаимодействия одновременно.

Можно также предположить, что адсорбционная активность определяется наличием в структуре адсорбата атомов кислорода и азота в каброксильных и амино- группах, как в молекулах флокулянтов. Характерная особенность соединений, при адсорбции которых происходит аттракционное взаимодействие, заключается в вертикальном расположении их на поверхности адсорбента. Это может являться проявлением сил межмолекулярного взаимодействия. Явление аттракционного взаимодействия может проявляться только при значительных заполнениях поверхности. Это обусловлено наличием у молекул (ионов) длинных углеводородных цепей и вследствие этого существованием значительного аттракционного (гидрофобного) взаимодействия между адсорбированными частицами.

Анализ экспериментального и теоретического изучения адсорбции позволяет сделать следующее заключение. Опки и сорбенты на основе опок Астраханской области содержат активные центры, такие как



адсорбции по различным механизмам. Все эти вещества сорбируются на изучаемых сорбентах, образуя достаточно прочные адсорбционные комплексы. Сорбенты группы СВ обладают способностью необратимо

поглощать соединения, содержащие группы $-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$, $-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$, $\overset{+}{\text{N}}\text{H}$.

Таким образом, адсорбция флокулянтов связана с участием в сорбционном процессе акцептора электронных пар – положительно заряженного азота, и доноров электронных пар – кислорода силанольных, силоксановых групп сорбента. Одновременно адсорбция органических соединений сопровождается образованием различных видов связей – водородных, Ван-дер-Ваальсовых и ионных.

Литература

1. Алыков, Н.М. Исследование процесса сорбции флокулянтов на сорбенте СВ-1-А [Текст]/ Н.М Алыков, Е.Ю. Шачнева // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2010. – № 8. – Т.53. – С. 50-54.
2. Алыков, Н.М. Сорбент СВ-1-А для очистки воды от флокулянтов [Текст]/ Н.М Алыков, Е.Ю. Шачнева // Экология и промышленность России. – 2010. – № 8. – С. 20-21.
3. Алыков, Н.М. Изучение сорбции флокулянтов на сорбенте СВ-1-А [Текст]/ Н.М Алыков, Е.Ю. Шачнева //Безопасность жизнедеятельности. – 2010. – № 8. – С. 39-42.
4. Алыков, Н.М. Использование сорбента СВ-1-А для очистки воды от флокулянтов [Текст]/ Н.М Алыков, Е.Ю. Шачнева // Естественные науки. – Изд. дом «Астр.унив». : Журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2009. - № 4(29). – С. 158-167.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФЛОКУЛЯНТОВ СЕРИИ АК-631

Шачнева Е.Ю.

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

Приведены результаты изучения физико-химических характеристик водных растворов флокулянтов в зависимости от ионной силы раствора. Для флокулянтов были рассчитаны радиусы частиц, толщина диффузного слоя и гидратной оболочки, энергии взаимодействия частиц в растворе.

Экспериментальная часть

Реагенты и аппаратура. В исследовании использовались флокулянты серии АК-631(Н-150, КП-1020, КП-540, А-155, А-930, А-1510) (ТУ 6-02-00209912-41-94; тех.регламент от 20.06.98 г; изготовитель – ФГУП «Саратовский НИИ Полимеров «ООО «Гель-Сервис» г. Саратов) [1-4], хлорид калия, х.ч., фотоколориметр ПЭ-5400в, капиллярный вискозиметр, нагреватели, встряхиватели, посуда мерная и керамическая.

Расчет размеров частиц флокулянтов методом Геллера. Размеры частиц в водно-солевых растворах изучены по методу Геллера. Для описания светорассеяния в коллоидной системе можно воспользоваться эмпирическим уравнением:

$$A = \kappa \cdot \lambda^{-n}, \quad (1)$$

где κ - константа, не зависящая от длины волны, A - оптическая плотность раствора, λ - длина волны падающего света.

Значение показателя степени n зависит от соотношения между размером частицы и длиной волны падающего света, характеризуемого параметром Z :

$$Z = 8\pi \cdot r/\lambda, \quad (2)$$

где r - радиус частиц, λ - среднее значение длины волны падающего излучения.

По величине n находят соответствующее значение Z , а затем по формуле (2) рассчитывают средний радиус частиц исследуемой дисперсной системы. На основании полученных результатов были построены зависимости « $\lg A - \lg \lambda$ », а с использованием уравнения (2) рассчитаны радиусы частиц (табл. 1).

Таблица 1

Радиусы частиц флокулянтов			
Флокулянт	n	Z	Радиус частиц r , нм
КП-1020	0,5	12,0	224,5
КП-540	0,4	12,5	233,9
A-155	0,5	12,0	224,5
A-1510	0,5	12,0	224,5
A-930	0,4	12,5	233,9
H-150	0,4	12,5	233,9

Установлено, что ионная сила растворов не влияет на значение радиусов частиц флокулянтов, так как исходя из графических зависимостей, получены равные значения показателя n в уравнении Геллера при всех ионных силах раствора для каждого из флокулянтов этой серии. Это говорит о том, что значение показателя Z также будет постоянным, а, следовательно, и значения радиусов частиц флокулянтов останутся постоянными.

Толщина диффузного слоя частиц флокулянтов. Для нахождения толщины диффузного слоя было использовано уравнение:

$$L = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot R \cdot T}{2 \cdot F^2 \cdot \mu}}, \quad (3)$$

где ε - диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды; ε_0 - электрическая проницаемость дисперсионной среды; $R=8,313$ Дж/моль·К; $T = 298$ К; $F = 96500$ Кл; μ – ионная сила раствора (рис. 1).

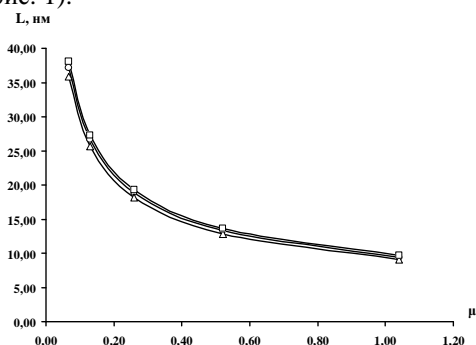


Рис. 1. Влияние ионной силы растворов на толщину диффузного слоя флокулянтов в водных растворах: Δ -277 К; \square -298 К; \circ -313 К

Исходя из представленной графической зависимости влияния ионной силы на толщину диффузного слоя частиц флокулянтов при различных температурах, необходимо отметить следующую зависимость: с увеличением ионной силы растворов толщина диффузного слоя частиц флокулянтов уменьшается.

С ростом температуры, при одинаковой ионной силе растворов, толщина диффузного слоя частиц флокулянтов увеличивается.

Толщина гидратной оболочки. Для определения толщины гидратной оболочки была рассчитана вязкость растворов флокулянтов в зависимости от ионной силы растворов. Для этого измеряли время истечения одинаковых объемов исследуемой жидкости $\tau_{ж}$ и чистой воды $\tau_{в}$. Вязкость определяли по формуле:

$$\eta_{ж} = \eta_{в} \cdot \frac{\tau_{ж}}{\tau_{в}}, \quad (4)$$

Объемную долю дисперсной фазы с гидратными оболочками находили по формуле Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0 \cdot (1 - \alpha \cdot \varphi), \quad (5)$$

где η - вязкость системы с концентрацией φ (г/дм³), η_0 - вязкость воды, α - коэффициент формы частиц.

Объемную долю дисперсной фазы без гидратных оболочек (φ^I) рассчитывали по формуле:

$$\varphi^I = \frac{\varphi \rho}{\varphi \rho + \varphi_{в} / \rho_{в}}, \quad (6)$$

где φ - концентрация флокулянта (г/дм³), $\varphi_{в}$ - концентрация воды (г/дм³), ρ - плотность раствора флокулянта (кг/м³), $\rho_{в}$ - плотность воды (кг/м³).

$\eta \cdot 10^3$, Па·с

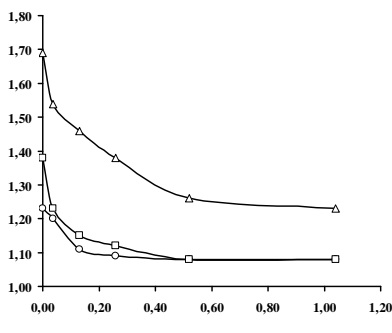


Рис. 2. Зависимость вязкости от ионной силы растворов флокулянта КП-1020: Δ-277 К; □-298; ○-313 К

Толщину гидратных оболочек частиц флокулянтов рассчитывали по формуле:

$$\delta = r \cdot \left(\frac{\varphi_{Г}}{\varphi^I} \right)^{\frac{1}{3}} - 1, \quad (7)$$

где r - радиус частиц, φ^I - объемная доля дисперсной фазы без гидратных оболочек, $\varphi_{Г}$ - объемная доля дисперсной фазы с гидратными оболочками.

Толщина гидратной оболочки напрямую зависит от вязкости растворов и величины объемной доли дисперсной фазы с гидратными оболочками, которые уменьшаются с увеличением ионной силы растворов.

Как видно из рисунка с увеличением ионной силы растворов величина вязкости растворов уменьшается, толщина гидратных оболочек частиц флокулянтов также равномерно уменьшается.

С увеличением же температуры толщина гидратной оболочки уменьшается, это связано с уменьшением вязкости растворов, как и величины объемной доли дисперсной фазы с гидратными оболочками.

Энергия взаимодействия частиц флокулянтов в водных растворах. Энергию взаимодействия частиц флокулянтов в зависимости от расстояния между ними (h) и при различной ионной силе растворов рассчитывали с использованием уравнения Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО):

$$U = U_{\text{э}} + U_{\text{м}} = 2\pi\epsilon_0\epsilon r\varphi_{\delta}^2 \ln(1 + e^{-\chi h}) - \frac{A^*r}{12h}, \quad (8)$$

где $U_{\text{э}}$ - энергия электростатического отталкивания частиц, $U_{\text{м}}$ - энергия их молекулярного притяжения, ϵ_0 - электрическая постоянная, ϵ - относительная диэлектрическая проницаемость среды, A^* - константа Гамакера, параметр $\chi = 1/L$ (нм^{-1}), где L - толщина диффузного слоя.

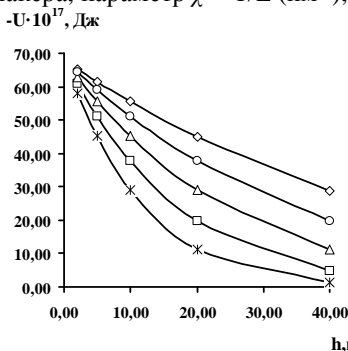


Рис. 3. Зависимость суммарной энергии взаимодействия двух частиц флокулянта КП-1020 от расстояния между их поверхностями, при различной ионной силе растворов: \diamond -0,07; \circ -0,13; Δ -0,26; \square -0,52; $*$ -1,04 ($T=298$ К)

Расстояния между поверхностями частиц флокулянтов, нм: $h = 2, 5, 10, 20$ и 40 . Величина ζ -потенциал частицы флокулянта, которую лучше всего представлять как величину дзета – потенциала ($\zeta = \varphi_{\delta}$) (100 мВ).

Как видно из представленных зависимостей, с увеличением расстояния энергия взаимодействия частиц флокулянтов равномерно увеличивается.

Эта зависимость характерна для всех растворов с различной ионной силой.

Литература

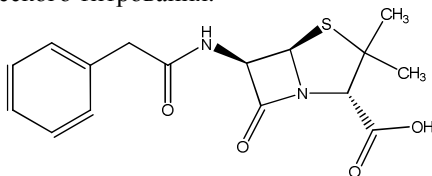
- Алыков, Н.М. Исследование процесса сорбции флокулянтов на сорбенте СВ-1-А [Текст]/ Н.М Алыков, Е.Ю. Шачнева // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2010. № 8. Т.53. С. 50-54.
- Алыков, Н.М. Изучение сорбции флокулянтов на сорбенте СВ-1-А [Текст]/ Н.М Алыков, Е.Ю. Шачнева // Безопасность жизнедеятельности. 2010. № 8. С. 39-42.
- Алыков, Н.М. Сорбент СВ-1-А для очистки воды от флокулянтов [Текст]/ Н.М Алыков, Е.Ю. Шачнева // Экология и промышленность России. 2010. № 8. С. 20-21.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БЕНЗИЛПЕНИЦИЛЛИНА С ИОНАМИ Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Nd^{3+}

Якубович Ю.Я., Алексеев В.Г.

Тверской государственный университет
170002, г. Тверь, Садовый переулок, 35
E-mail: bioinorg@tversu.ru

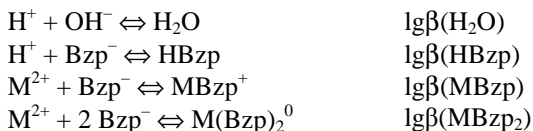
Бензилпенициллин – природный бета-лактамыный антибиотик, родоначальник обширной группы пенициллинов, широко применяемых в современной медицине [1]. Сравнительно новым и еще недостаточно изученным аспектом химии пенициллинов является исследование их взаимодействия с катионами металлов. Известно, что анионы бензилпенициллина способны образовывать металлокомплексы, в частности, с ионами меди(II) [2]. В данной работе лигандные свойства анионов бензилпенициллина (Bzp^-) были исследованы на примерах взаимодействия с катионами Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Nd^{3+} методом рН-метрического титрования.



Бензилпенициллин

Были получены рН-метрические кривые титрования растворов, содержащих бензилпенициллин (0.006 моль/л) и нитрат исследуемого металла (0.002 моль/л) в мольном соотношении 3:1 0.05 моль/л раствором NaOH при 25 °С в сравнении с кривой титрования HBzp в тех же условиях. Для системы $\text{Ca(II)}-\text{HBzp}$ кривые титрования полностью совпадают и в кислой и в щелочной области. Для системы $\text{Nd(III)}-\text{HBzp}$ кривые полностью совпадают в кислой и нейтральной среде, в щелочной среде наблюдается расхождение кривых вследствие гидролиза ионов Nd^{3+} , визуально наблюдается помутнение раствора из-за образования малорастворимого Nd(OH)_3 . Таким образом, в системах $\text{Ca(II)}-\text{HBzp}$ и $\text{Nd(III)}-\text{HBzp}$ комплексообразование не обнаружено. Для систем $\text{Ni(II)}-\text{HBzp}$, $\text{Zn(II)}-\text{HBzp}$, $\text{Cd(II)}-\text{HBzp}$ наблюдается обусловленное образованием комплексов небольшое расхождение кривых HBzp и $\text{M(II)}-\text{HBzp}$ в слабокислой среде. Расчет констант образования комплексов, включая доверительные интервалы, проведен

в программе New DALSFЕК (<http://sinisha.chat.ru>). В математической модели были учтены константы равновесий:



Было использовано литературное значение $\lg\beta(\text{H}_2\text{O}) = 13.78$ (в 0.1 моль/л KNO_3) [3] и ранее определенное значение $\lg\beta(\text{HBz}) = 3.11$ [4]. Расчет равновесий комплексообразования показал, что в системах образуются только малоустойчивые монолигандные комплексы MBz^+ . Комплексы MBz_2 программа оценивает как незначимые и исключает из расчета. Найдены константы образования: $\lg\beta(\text{NiBz}) = 2.4 \pm 0.3$, $\lg\beta(\text{ZnBz}) = 1.8 \pm 0.3$, $\lg\beta(\text{CdBz}) = 1.3 \pm 0.3$ при 20 °C на фоне 0.1 моль/л KNO_3 .

Константы устойчивости комплексов ZnBz^+ и CdBz^+ определены впервые. Значение $\lg\beta(\text{NiBz}) = 2.4$ несколько выше литературного (1.74 [5]), но хорошо коррелирует с данными об устойчивости комплексов CuBz^+ : $\lg\beta(\text{CuBz}) = 2.61$ при 30 °C [6, 7], $\lg\beta(\text{CuBz}) = 2.65$ при 37 °C [8].

Литература

1. Страчунский Л.С., Козлов С.Н. Современная антимикробная химиотерапия. М.: Боргес. 2002. 432 с.
2. Алексеев В.Г. Бионеорганическая химия пенициллинов и цефалоспоринов. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2009. – 104 с.
3. Jameson R.F., Wilson M.F. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972. P. 2607.
4. Алексеев В.Г., Демская Е.В., Додонова М.С. Термодинамические константы кислотно-основных равновесий в растворах пенициллинов // Журнал общей химии. 2005. Т. 75. № 6. С. 1049 – 1054.
5. Fazakerley G.V., Jackson G.E., Linder P.W. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. V. 38. № 7. P. 1397-1400.
6. Cressman W.A., Sugita E.T., Doluisio J.T., Niebergall P.J. // J. Pharm. Pharmacol. 1966. V.18. P. 801 – 808.
7. Cressman W.A., Niebergall P.J. // J. Pharm. Pharmacol. 1967. V.19. № 11. P.774.
8. Kakemi K., Sezaki H., Iwamoto K., Kobayshi H., Inui K. // Chem. Pharm. Bull. 1971. V.19. № 4. P. 730 – 736.

РАСТВОРИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ ИОДИД КАЛИЯ – ВОДА – ПИРИДИН

Чепурина З.В., Черкасов Д.Г.

Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: Zina-chepurina@rambler.ru

Водно-органические растворы находят все большее применение в практике, например, для растворения неорганических солей. Для оптимизации технологических процессов необходимо иметь информацию о растворимости этих солей при всех соотношениях смешанного растворителя при различных температурах.

Тиммерманс [1] определил растворимость иодида калия только в одном водном растворе, содержащем 29.3 мас.% пиридина. Автор установил, что добавление этой соли к водно-пиридиновому раствору не вызывает расслаивание смеси. Других работ, посвященных изучению растворимости иодида калия в водных растворах пиридина, в литературе не найдено. Цель нашей работы – исследование растворимости и фазовых равновесий в смесях компонентов тройной системы иодид калия – вода – пиридин в интервале 5.0-60.0°C.

В тройной системе иодид калия – вода – пиридин визуально-политермическим методом изучены смеси компонентов по шести сечениям треугольника состава в интервале 5.0-60.0°C. Смеси компонентов сечений I-VI характеризовались переменным содержанием иодида калия и постоянным соотношением масс пиридина и воды: 14:86(I), 27:73(II), 40:60(III), 55:45(IV), 70:30(V), 85:15(VI). Политермы фазовых состояний системы всех сечений аналогичны друг другу. Политерма каждого сечения представляет собой линию растворимости иодида калия в смесях воды и пиридина, которая отделяет поле гомогенно-жидкого состояния I от поля насыщенных растворов I+S.

Политермы фазовых состояний были использованы для графического определения растворимости компонентов в этой тройной системе при двенадцати температурах: 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 35.0, 40.0, 45.0, 50.0, 55.0, 60.0°C (таблица). Изотермы растворимости изучаемой системы представлены при четырех температурах: 5.0, 25.0, 40.0, 60.0°C (рисунок). При построении изотерм были использованы литературные данные по растворимости иодида калия в воде [2].

Таблица

Растворимость компонентов тройной системы иодид калия – вода – пиридин (состав насыщенного раствора, мас. %).

KI	C ₅ H ₅ N	H ₂ O	KI	C ₅ H ₅ N	H ₂ O	KI	C ₅ H ₅ N	H ₂ O
5.0			25.0			45.0		
56.7	0.0	43.3	59.7	0.0	40.3	62.1	0.0	37.9
50.9	6.9	42.2	54.1	6.4	39.5	57.2	6.0	36.8
44.8	14.9	40.3	48.6	13.9	37.5	51.8	13.0	35.9
38.5	24.6	36.9	42.3	23.1	36.6	45.2	21.9	32.9
29.6	38.7	31.7	33.3	36.7	30.0	36.4	35.0	28.6
21.1	55.2	23.7	24.0	53.2	22.8	26.3	51.6	22.1
14.0	73.1	12.9	14.3	72.8	12.9	14.6	72.6	12.8
10.0			30.0			50.0		
57.6	0.0	42.4	60.3	0.0	39.7	62.7	0.0	37.3
51.7	6.8	41.5	54.9	6.3	38.8	57.6	5.9	36.5
45.8	14.6	39.6	49.5	13.6	36.9	52.5	12.8	34.7
39.5	24.2	36.3	43.1	22.8	34.1	45.9	21.6	32.5
30.5	38.2	31.3	34.1	36.2	29.7	37.3	34.5	28.2
21.8	54.7	23.5	24.6	52.8	22.6	26.7	51.3	22.0
14.0	73.1	12.9	14.4	72.8	12.8	14.6	72.6	12.8
15.0			35.0			55.0		
58.3	0.0	41.7	60.9	0.0	39.1	63.2	0.0	36.8
52.5	6.7	40.8	55.7	6.20	38.1	58.4	5.8	35.8
46.7	14.4	38.9	50.5	13.4	36.1	53.0	12.7	34.3
40.5	23.8	35.7	43.8	22.5	33.7	46.6	21.4	32.0
31.4	37.7	30.9	34.9	35.8	29.3	37.9	34.2	27.9
22.5	54.3	23.2	25.2	52.4	22.4	27.2	51.0	21.8
14.1	73.0	12.9	14.4	72.8	12.8	14.7	72.5	12.8
20.0			40.0			60.0		
59.0	0.0	41.0	61.5	0.0	38.5	63.7	0.0	36.3
53.3	6.5	40.2	56.5	6.1	37.4	58.8	5.8	35.4
47.2	14.3	38.5	51.1	13.2	35.7	53.6	12.5	33.9
41.4	23.4	35.2	44.6	22.2	33.2	47.3	21.1	31.6
32.3	37.2	30.5	35.7	35.4	28.9	38.5	33.8	27.7
23.2	53.8	23.0	25.8	51.6	22.6	27.8	50.5	21.7
14.2	72.9	12.9	14.5	72.7	12.8	14.7	72.5	12.8

В интервале 5.0-60.0°C фазовая диаграмма системы (рис.) характеризуется наличием плавной линии растворимости, разделяющей поля гомогенно-жидкого состояния I и насыщенных растворов I+S (S – твердая фаза, отвечающая по составу иодиду калия). С повышением

температуры растворимость иодида калия в водно-пиридиновых растворах увеличивается незначительно. Найдено, что иодид калия в интервале 5.0-60.0°C не расслаивает водно-пиридиновые растворы, что согласуется с результатами работы [1].

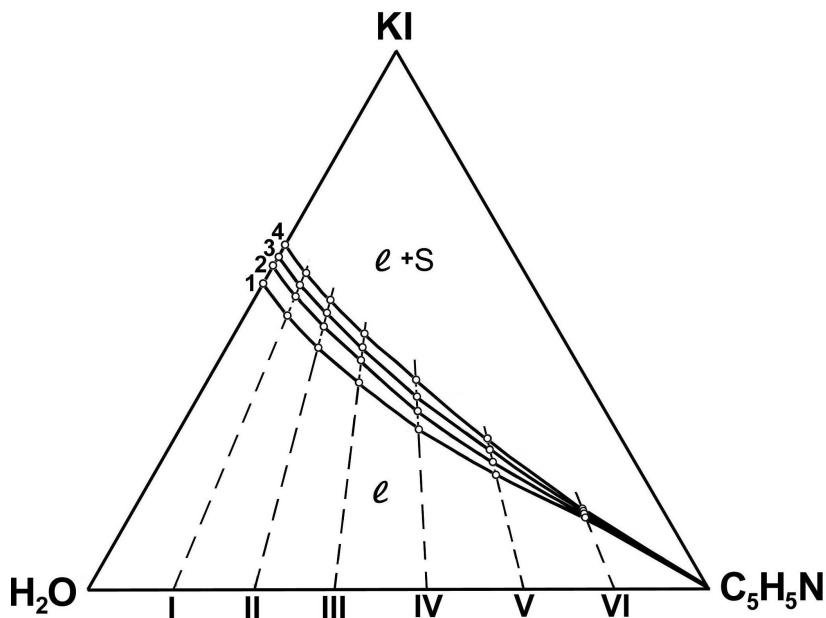


Рис. 1. Изотермы растворимости тройной системы иодид калия – вода – пиридин при температурах: 1 – 5.0 °С, 2 – 25.0 °С, 3 – 40.0 °С, 4 – 60.0 °С.

Литература

1. Timmermans J. // Z. Phys. Chem. 1907. Bd. 58. S. 129-136.
2. Справочник по растворимости. Бинарные системы / Под ред. В.В. Кафарова. М. Л.: Изд-во АН СССР, 1963. Т.1 кн 1, 2. 1960 с.

Секция 2
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, БИОХИМИЯ
И БИОТЕХНОЛОГИЯ

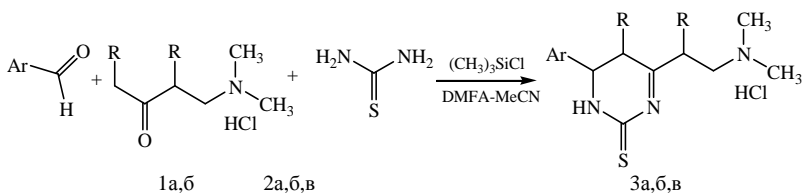
ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ ОСНОВАНИЙ МАННИХА В УСЛОВИЯХ МОДИФИЦИРОВАННОЙ РЕАКЦИИ БИДЖИНЕЛЛИ

Щекина М.П., Аниськов А.А., Аминова Т.С., Клочкова И.Н.

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

Реакция Биджинелли имеет огромное синтетическое значение в органической химии /1/, поскольку позволяет в одну стадию из доступных синтонов получить широкий набор гетероциклических scaфолдов. Классическая реакция Биджинелли подразумевает использование 1,3-дикарбонильных соединений, альдегидов и (тио)мочевины в условиях кислотной активации. В последнее время появилось большое количество работ связанных с модификацией условий реакции, в том числе касающихся изменения структуры исходных реагентов /2/. Нами впервые в качестве исходных карбонильных соединений использовались кетоны Манниха ациклического и алициклического рядов 2.

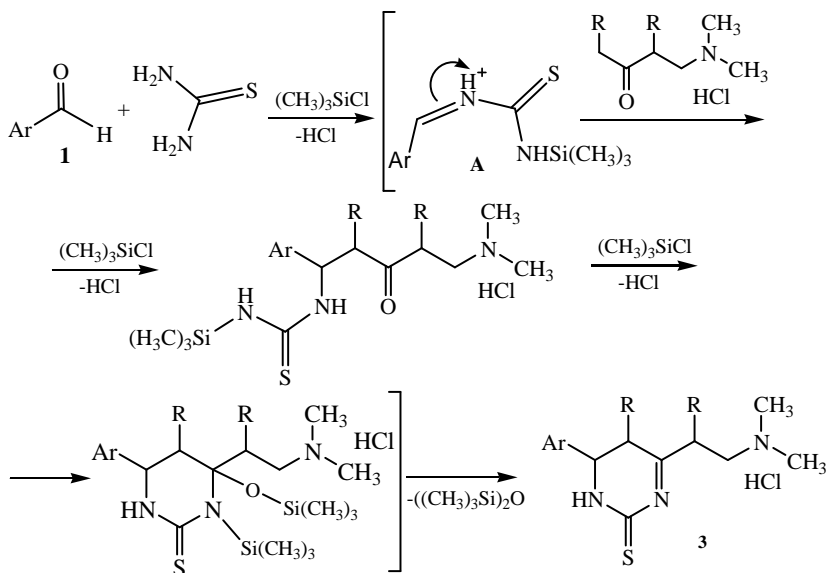
Реагенты (альдегиды 1, β -аминокетоны 2 и тиомочевина) вводились в эквимолярном соотношении. Реакция проводилась при непрерывном перемешивании реагентов в системе диметилформамид-ацетонитрил с добавлением четырехкратного избытка триметилсилилхлорида.



1: Ar=Ph (a), Ar=2-Cl-Ph (б); 2: R=H (a, б), R+R= $-(\text{CH}_2)_3-$ (в); 3: Ar=Ph, R=H (a); Ar=2-Cl-Ph, R=H (б); Ar=2-Cl-Ph, R+R= $-(\text{CH}_2)_3-$ (в).

Целевые пиримидинтионы 3 были выделены с выходами до 52%. Состав и строение синтезированных соединений были установлены с привлечением данных элементного анализа, ИК-, ЯМР ^1H , ^{13}C , ^1H - ^{13}C HSQC спектроскопии.

Для объяснения состава и строения синтезированных соединений нами была предложена вероятная схема протекания процесса:



На первой стадии при активации триметилсилилхлоридом в качестве кислоты Льюиса, имеет место взаимодействие альдегида с тиомочевинной с образованием тиоацетиминиевого катиона А, взаимодействующего с исходным β-аминокетоном. Последующая циклоконденсация приводит к образованию целевой дигидропиримидиновой системы 3.

Таким образом, нами впервые в качестве субстратов в условиях модифицированной реакции Биджинелли вводились кетоны Манниха. Показано, что взаимодействие приводит к образованию полизамещенных соединений дигидропиримидинового, гексагидрохиназолинового рядов 3 а,б,в.

Литература

1. Name reaction in heterocyclic chemistry. Jie-Jack Li. 2005. Wiley. p. 580.
2. Yu-lin Zhu, Shen-lin Huang and Yuan-jiang Pan. Eur.J.Org.Chem. 2005, 2354-2367.

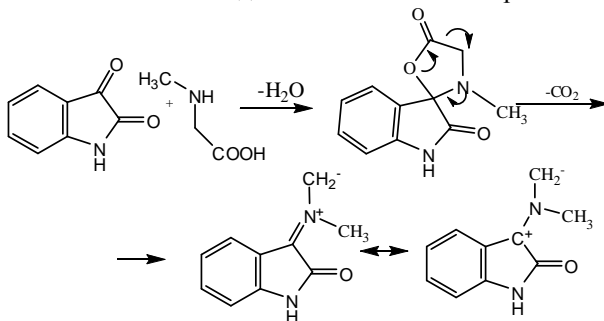
СИНТЕЗ СПИРООКСОИНДОЛПИРРОЛИДИНОВ.

Аниськов А.А., Щекина М.П., Воронина Е.А, Клочкова И.Н.

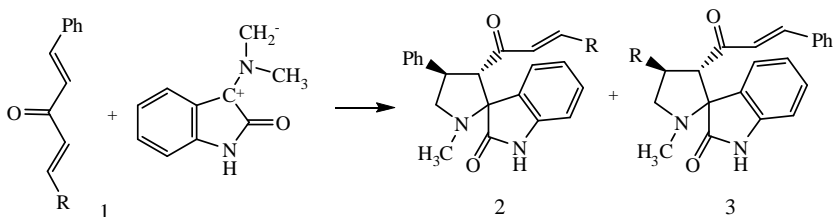
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
410012? г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: aniskovaa@mail.ru

Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения является мощным инструментом в построении различных гетероциклов [1, 2]. В качестве диполярофилов в данной реакции ранее были изучены кросс-сопряженные дифенилметилендиантоны [3]. Диены несимметричного строения ранее не изучались. Нами впервые были осуществлены реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения кросс-сопряженных диарилметилендиантонов, содержащих различные периферические заместители.

Реакция осуществлялась как трехкомпонентное взаимодействие эквимольных количеств ненасыщенного кетона, индолин-2,3-диона, N-метилглицина. В качестве диполя использовался илид азометина, генерированный *in situ* взаимодействием изатина и саркозина:



Вследствие неравнозначности распределения электронной плотности по еноновой системе, следует ожидать образования региоизомерной смеси продуктов циклоприсоединения 2,3:



1,2,3: R=3-NO₂-C₆H₄ (а); R=4-Cl- C₆H₄ (б); R=2-Cl- C₆H₄(в); R=4-(Me)₂N- C₆H₄ (г).

На основании данных ЯМР ¹H, ЯМР ¹³C, ¹H-¹H COSY, ¹H-¹³C HSQC, и NOE 1D спектроскопии, установлено что реакция приводит к образованию неизвестных ранее изомерных спиропирролинонов 2,3 а, б, в, г в соотношении 1:4, 1:3,5, 1:3, 1:1 соответственно с суммарным выходом до 78%. В ЯМР ¹H спектрах соединений 2, 3 присутствуют сигналы протонов пирролидинового кольца: β-положения 4,31-4,58 м.д. (м, 1H) (⁴C), 3,89-4,15 м.д. (д, 1H, J 8,8, 9,2 Гц) (C5), α-положения 3,31-3,92 м.д., 3,35-3,67 м.д. (д т., 2H, J 8,8, 9,2 Гц). В спектре ЯМР ¹³C присутствуют сигналы углеродных атомов пирролидинового кольца 43,1-43,8 м.д., 59,8-60,8 м.д., 64,9-65,6 м.д., спироциклического атома углерода 73,2-73,8 м.д.. В спектрах HSQC присутствуют кросс-пики, соответствующие протонам 4,31-4,58 м.д. (м. 1H), 4,1-3,9 м.д. (д. 1H,) и атомам углерода 43,9-45,9 м.д., 64,5-65,6 м.д. соответственно. NOE усиление сигнала регистрировалось для протонов α и β-положения (⁴C) пирролидинового кольца: 3,31-3,92/4,31-4,58 м.д. для протонов β-положения (⁴C, ³C) 3,89-4,15, 4,31-4,58 м.д. NOE усиление не наблюдалось, что свидетельствует о транс-ориентации последних.

Таким образом, нами впервые в качестве диполярофилов в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения использованы диеноны несимметричного строения ациклического ряда, при этом были синтезированы неизвестные ранее спирооксонидолпирролидины с высокими выходами. Установлено, что реакция протекает стереонаправленно с образованием транс-изомеров.

Литература

1. A. Amal Raj, R. Raghunathan, *Tetrahedron*, **57**, 10293 (2001).
2. I. Coldham., R. Hufton, *Chem. Rev.* **105**, 2765 (2005).
3. N. Boukamcha, R. Gharbi, M.-T. Martin, A. Chiaroni, Z. Mighri, FA. Khemiss. *Tetrahedron*, **55**, 449 (1999).

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФУРАН-2-ОНОВ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ НИТРИЛАМИ

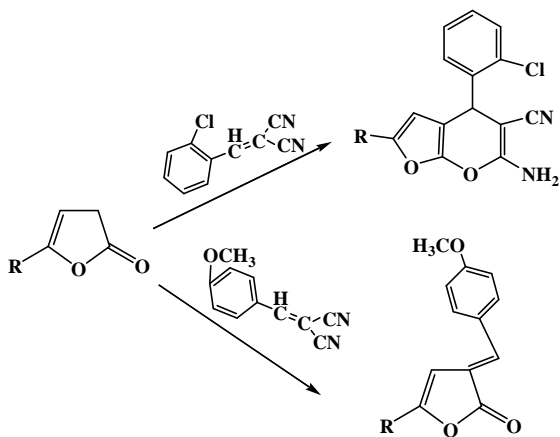
Аниськова Т.В., Камнева И.Е., Егорова А.Ю.

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

5-R-3H-Фуран-2-оны являются многоцентровыми соединениями, которые помимо прочих реакционных центров содержат в своем составе активную метиленовую группу.

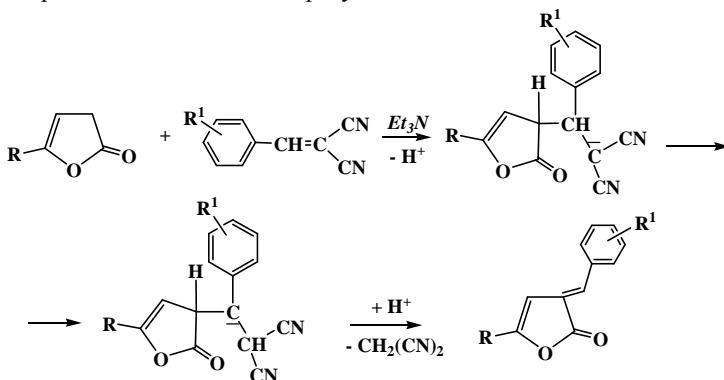
Ранее нами сообщалось о взаимодействии фуранонов с непредельными нитрилами в среде диметилсульфоксида в присутствии органического основания (триэтиламин). Вероятно, в этом случае первоначально происходит присоединение по Михаэлю к активированной двойной связи непредельного нитрила, после чего следует нуклеофильная атака на атом углерода цианогруппы, что приводит к формированию фуропирановых систем [1]. Необходимо отметить, что образование фуропирановых систем было отмечено при использовании непредельных нитрилов, содержащих в своем составе электроноакцепторный заместитель.

В данной работе исследовано влияния заместителя на структуру конечного продукта.



Взаимодействие 3Н-фуран-2-онов с 2-(4-метоксибензилиден)малонитрилом проводилось при нагревании в растворе диметилсульфоксида, в присутствии каталитических количеств триэтиламина в течение 4 часов.

Показано, что при использовании непредельного нитрила, содержащего в своем составе электронодонорный заместитель, фуропирановые системы не образуются.



Вероятно, в данном случае первоначально, под действием триэтиламина происходит активация фуран-2-онов с дальнейшим присоединением непредельного нитрила по Михаэлю. Илиденый обмен и элиминирование молекулы динитрила малоновой кислоты приводит к образованию конечного продукта реакции.

Структура полученных соединений подтверждена с привлечением данных элементного анализа, ИК-, ЯМР-спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых №МК-2054.2011.3. и РФФИ 10-03-00640-а

Литература

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

РЕАКЦИИ ТЕТРАЗОТИРОВАНИЯ В РЯДУ 3*H*-ФУРАН-2-ОНОВ

Белоусова О.А., Гавкус Д.Н., Егорова А.Ю.

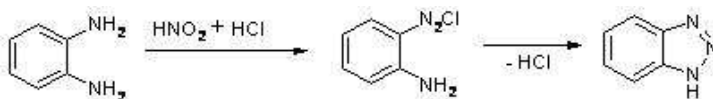
Саратовский Государственный Университет им. Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: Beloousova011@yandex.ru

Одной из фундаментальных задач препаративной органической химии является синтез новых соединений, имеющих практическое применение в качестве биологически активных веществ или структурных блоков для построения новых соединений. С этой точки зрения значительный интерес представляет реакция азосочетания, так как позволяет легко в мягких условиях получать соединения, используемые в качестве красителей, как пищевого назначения, так и для крашения тканей. Многие азокрасители в зависимости от pH среды изменяют строение, а, следовательно, и окраску, что определяет их применение в качестве индикаторов.

Ранее нами было изучено азосочетание в ряду 5-арил-3*H*-фуран-2-онов с солями арил(гетарил)диазония. Показано, что реакции протекают легко, в мягких условиях и приводят с хорошим выходом к 3-гидразонзамещенным продуктам [1].

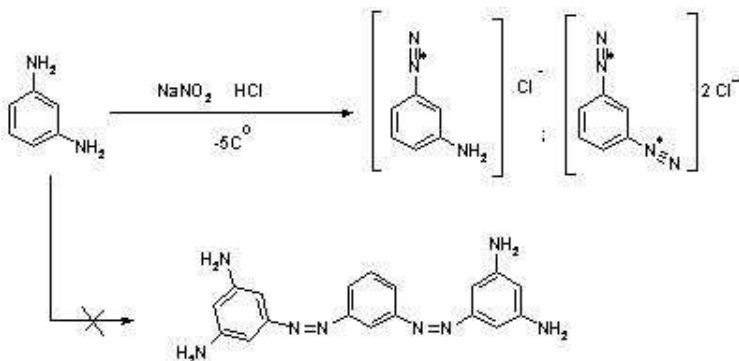
Для получения солей тетразония были использованы о-, м-, п-фенилендиамины.

Как известно, о-фенилендиамин не способен давать соли диазония. В условиях реакции диазотирования образуется циклическое диазотипное соединение – бензотриазол [2].

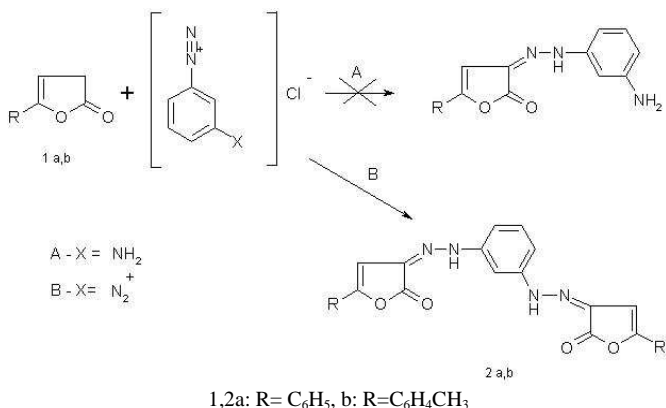


Поэтому, нами в реакции тетразотирования использовались м- и п-фенилендиамины. Для проведения реакции диазотирования необходимо тщательно соблюдать методику, порядок смешения реагентов и температурный режим, т.к. возможно протекание побочной реакции с образованием красителя везувин. Соли диазония сразу используют в качестве диазосоставляющих в реакции азосочетания с 5-арил-3*H*-

фуран-2-онами. Реакции проводились в водно-спиртовом растворе при температуре -5°C .



Принимая во внимание, что используемые диамины диазотируются в зависимости от условий по одной или по обеим аминогруппам, при проведении взаимодействия можно было ожидать прохождения реакции по пути А с образованием моногидразонзамещенных соединений, или по пути Б с образованием бис-продуктов.



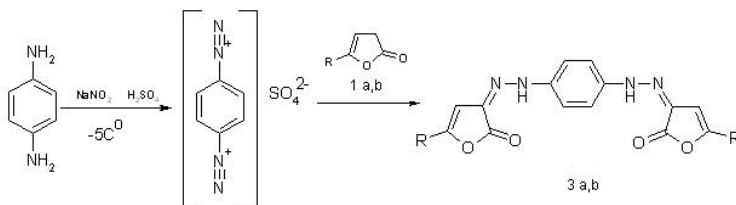
По данным физико-химических исследований показано, что бисгидразонзамещенные 5-арил-3H-фуран-2-оны (2a,b) являются продуктами тетразотирования и последующего азосочетания с двумя

молекулами 5-арил-3*H*-фуран-2-онами. Выход продуктов составил около 83%.

В ИК-спектрах соединений 3а,б отмечены полосы поглощения C=O групп в области 1791-1752 см⁻¹, C=N групп в области 1659-1645 см⁻¹, NH групп в области 3078-3047 см⁻¹.

Образование гидразонов А в условиях реакции не наблюдается.

При использовании п-фенилендиамина, как известно, преобладающим является тетразотирование.



Взаимодействие 5-арил-3*H*-фуран-2-онов с солями тетразония в мягких условиях приводит к соединениям 3а,б – бисгидразонзамещенным 5-арил-3*H*-фуран-2-онам, которые были получены с выходами около 75-80%. В ИК-спектрах были обнаружены полосы поглощения C=O групп в области 1829-1756 см⁻¹, C=N групп в области 1690-1623 см⁻¹, NH групп в области 3380-3320 см⁻¹.

Таким образом, впервые в ряду 3*H*-фуран-2-онов разработаны условия и осуществлена реакция тетразотирования, приводящая к получению соединений, представляющих интерес в реакциях комплексообразования и как потенциальные биологически активные вещества.

Литература

1. Камнева И.Е., Гавкус Д.Н., Егорова А.Ю. Фундаментальные исследования. №5. С.71-72 (2007).
2. H.A.J.Schoutissen. J.Am.Chem.Soc., 11, 53-58 (1933).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-0064 а)

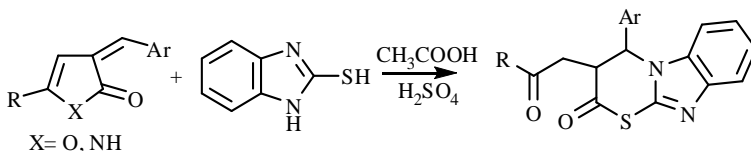
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-АРИЛМЕТИЛИДЕН-3Н-ФУРАН-2-ОНОВ С ТИОМОЧЕВИНОЙ

Бурухина О.В., Наследскова Е.А., Егорова А.Ю.

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

Важное место среди органических соединений занимают 3-арилметилен-3Н-фуран-2-оны, обладающие широким спектром биологической активности. С целью синтеза новых потенциально физиологически активных веществ актуальна структурная модификация их производных. Нами была исследована реакция 3-арилметилен-3Н-фуран-2-онов с бинуклеофилом – тиомочевинной. Изучаемое взаимодействие может протекать по нескольким реакционным центрам, позволяющим модифицировать структуру субстрата за счет региоселективных химических превращений.

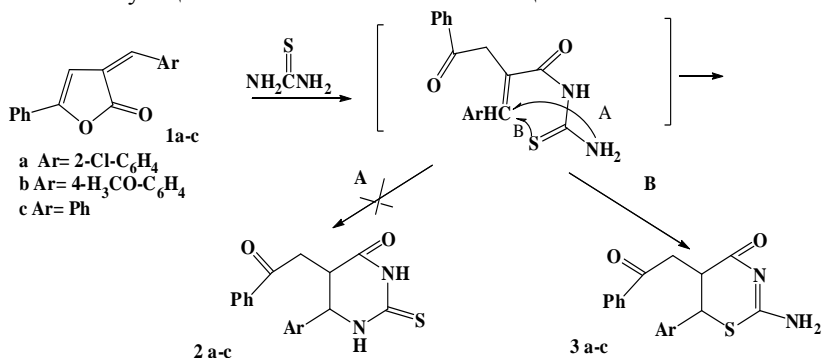
Известно, что 5-R-3-арилметилен-3Н-фуран(пиррол)-2-оны реагируют с 2-меркаптобензимидазолом при нагревании в растворе ледяной уксусной кислоты, в присутствии каталитических количеств концентрированной серной кислоты [1, 2].



Нами изучено взаимодействие 5-R-3-арилметилен-3Н-фуран-2-онов с тиомочевинной при нагревании в течение 30 часов в растворе ледяной уксусной кислоты и каталитических количеств серной кислоты.

В структуре арилметиленовых производных фуран-2-онов содержится несколько реакционных центров, способных подвергаться нуклеофильной атаке: экзоциклическая двойная углерод-углеродная связь, карбонильная группа, лабильные связи цикла (C-N и C-H), а наличие второго нуклеофильного центра в реагенте способствует его

атаке по карбонильному атому углерода и замыканию соответствующего пяти- или шестичленного цикла.



Продукты реакции выделены с выходом до 69%. Данные элементного анализа и спектральные характеристики (ИК-, ЯМР¹H, ЯМР¹³C-спектроскопии), а также квантово-химические расчеты позволяют сделать вывод о строении полученных соединений в форме **3a-c** и исключить возможность образования продукта **2a-c**.

Нами также была произведена реакция 5-R-3-арилметилен-3H-фуран-2-онов с тиомочевинной под действием микроволнового излучения в изопропиловом спирте и каталитических количествах серной кислоты. В реакционной смеси были обнаружены только исходные соединения, что позволяет сделать вывод о том, что данная реакция в условиях микроволнового облучения в ИПСе не протекает.

Литература

1. Anis'kova T.V., Yegorova A.Yu., and Chadina V.V. The synthetic capabilities of 3-arylmethylene-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
2. O.V. Burukhina, T.V. Anis'kova and A.Yu. Yegorova. Reactions of 3-arylmethylidene-3H-pyrrol-2-ones with 2-mercaptobenzimidazole. European Journal Of Natural History, 2011, №2, P. 72-73.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант 10-03-00640- а) и гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых №МК-2054.2011.3.

ОБРАЗОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ПЕРГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ

Гулай Т.В., Голиков А.Г.

Саратовский Государственный университет им. Н.Г.Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская 83
E-mail: tania912@mail.ru

Неослабевающее внимание к химии α,β -непредельных кетонов (диенонов) вызвано их доступностью, высокой реакционной способностью, что делает их ценными исходными соединениями для органического синтеза. Особый интерес представляет собой синтез на их основе конденсированных карбо- и гетероциклических соединений, которые могут обладать разнообразными видами физиологической активности, а также интересны с точки зрения теоретической органической химии (таутомерия, реакционная способность) [1].

Достаточно полно изучены реакции диенонов с высокоактивными С- нуклеофильными реагентами (цианацетамидом, малонодинитрилом, β -кетоанилидами, енаминами, инаминами) в условиях «жесткого» катализа – алкоголяты металлов, растворы щелочей [1].

Ранее нами были осуществлены реакции дибензилиденциклогексанона с ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром в условиях «мягкого» основного катализа (пиперидин). Установлено, что в данных условиях образуется смесь продуктов карбо- и гетероциклизации [2].

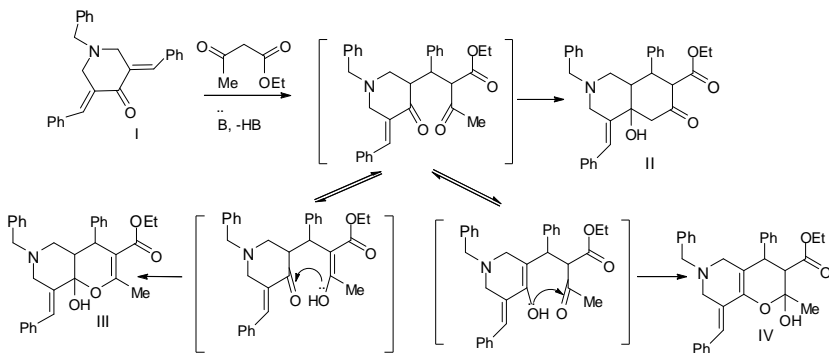
В литературе отдельное внимание уделено гетероаналогам диенонов циклогексанового ряда – кросс-сопряженным диилиденпиперидин-4-онам, так как на их основе можно получать сложные, функционально замещенные гетеросистемы. Для диенонов данного типа широко изучены реакции с N-нуклеофильными реагентами и мало изученными остаются реакции с С-нуклеофилами. Известны примеры реакций бис(арилметиленовых)производных пиперидин-4-она с цианацетамидом, приводящие к замещенным 1,6-нафтиридинам [1]. Реакции с ацетоуксусным эфиром ранее не проводились.

Нами впервые в реакцию с 1-бензил-3,5-добензилиденпиперидин-4-оном **I** был введен ацетоуксусный эфир. Реакция проводилась при комнатной температуре в среде ДМФА в условиях «мягкого» основного катализа (пиперидин).

При этом был получен мажорный продукт карбоциклизации **II** с примесью продуктов O-гетероциклизации **III**, **IV** (суммарный выход 80%).

В спектре ЯМР ^1H смеси регистрируются три сигнала протонов $=\text{CH}-\text{Ph}$ фрагмента при 6.71 м.д., 6.52 м.д. и 6.45 м.д., протоны CH_3-CH_2 фрагмента при 0.93 м.д. (т), 1.00 м.д. (т), 1.20 м.д. (т) и протоны $\text{Ph}-\text{CH}$ фрагмента при 5.40 м.д. (с), 5.27 м.д. (с), 4.61 м.д. (с).

На основании ранее полученных данных [2] очевидно происходит присоединение CH -кислотной компоненты к активированной двойной связи диенона с образованием 1,5-дикетона с последующей внутримолекулярной альдолизацией и образованием карбоциклического продукта **II**, и O-гетероциклизация енольных таутомеров 1,5-дикетона с образованием полукеталей **III**, **IV**.



Таким образом, использование в реакции с ацетоуксусным эфиром 1-бензил-3,5-дипенилиденпиперидин-4-она приводит к построению функционально замещенного пергидроизохинолина, содержащего фармакофорные фрагменты и группы. Не менее значимо проведение работы по отделению от примесей основного продукта **II** и изучение реакций с участием 1,3-диоксофрагмента, входящего в его состав, что и является перспективой дальнейших исследований.

Литература

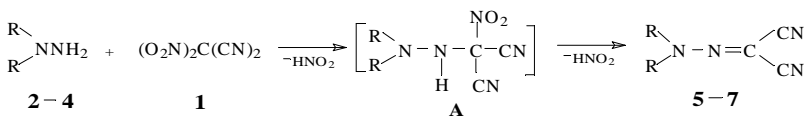
1. Вацадзе С.З., Голиков А.Г., Кривенько А.П., Зык Н.В. // Успехи химии. 2008. Т.8. № 77. С. 707-729.
2. Гулай Т.В., Матвеева А.А. // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2010» [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2010.

РЕАКЦИЯ 2,2-ДИНИТРОМАЛОНИТРИЛА С 1,1-ДИЗАМЕЩЕННЫМИ ГИДРАЗИНА

Пац И.Г., Тырков А.Г.

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

В литературе [1-3] подробно изучена реакция 1,1-дизамещенных гидразинов с тетранитрометаном и тринитрометильными соединениями, приводящая к синтезу в качестве основного продукта биологически активных α -С-нитрогидразонов. Однако применение этих реакций ограничивалось только указанной группой полинитрометанов. С целью изучения степени общности этой реакции изучено взаимодействие 1,1-дизамещенных гидразина с 2,2-динитромалонитрилом (**1**), химия которого изучается на кафедре неорганической и биоорганической химии Астраханского государственного университета. Известно, что циано- и нитрогруппы реакционноспособны по отношению к гидразинам [4], поэтому можно было ожидать в реакции с 2,2-динитромалонитрилом реализации каждого из этих направлений. В реакцию с соединением (**1**) нами были введены 1,1-дифенил- (**2**), а также 1,1-дибензил- (**3**) и 1,1-диметилгидразины (**4**).

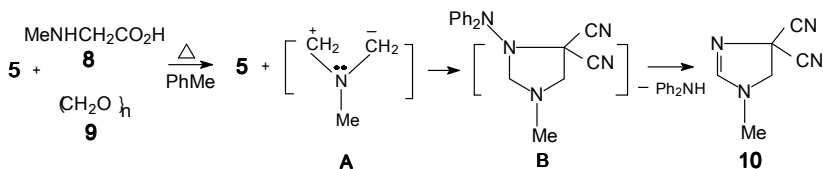


R=Ph (**2,5**), CH₂Ph (**3,6**), Me (**4,7**)

Установлено, что процесс протекает в мягких условиях, аналогично реакциям, известным для тетранитрометана, и тринитрометильных соединений с 1,1-дизамещенными гидразинами и завершается образованием замещенных 1,1-дициано-2,3-дiazопропена-1 (**5-7**) с выходом 55-60%. 2,2-Динитромалонитрил (**1**) выступает в этой реакции как *gem*-дицианометилирующий агент. Характер конечных продуктов реакции позволяет предположить, что в данном случае реализуется схема И.Ш. Шварца и М.М. Краюшкина [3]. Возможно предположить, что в результате нуклеофильной атаки за счет неподеленной пары электронов гидразиновой компоненты электронодефицитного атома углерода замещенной динитрометильной

группы полинитрометана (**1**) и последующего отщепления от исходных реагентов азотистой кислоты образуется интермедиат (**A**). Последний может стабилизироваться в стерически менее перегруженные гидразоны (**5-7**) с выбросом аналогичных продуктов. Реализация этого маршрута из возможных других вызвана, по-видимому, образованием структур с повышенным эффективным сопряжением за счет введения в гидразонную систему цианогрупп. Структура соединений (**5-7**) установлена методами ИК спектроскопии и ^1H ЯМР, а их индивидуальность тонкослойной хроматографией. ИК спектры характеризуются присутствием полосы поглощения сопряженной группы $\text{C}\equiv\text{N}$ при 2225 см^{-1} , а в спектрах ^1H ЯМР присутствуют сигналы соответствующих групп протонов.

Полученные нами дидианогидразоны, имея активированный $\text{C}=\text{N}$ фрагмент, могут представлять интерес в качестве удобных синтонов для получения на их основе гетероциклических соединений, например по реакции трехкомпонентной гетероциклизации гидразона (**5**) с N-метилглицином (**8**) и параформом (**9**). Нами обнаружено, что это взаимодействие протекает при кипячении в толуоле в течении и завершается получением 1-метил-1,5-дигидро-4*H*-имидазол-4,4-дикарбонитрила (**10**) выход (25%) и дифенилимина, разделенных методом колоночной хроматографии.



Возможно предположить, что в процессе термолитиза параформа с N-метилглицином генерируется активный азометинилид (**A**) [5]. Последний, в результате 1,3-диполярного циклоприсоединения к молекуле диполярофила последовательно превращается сначала в имидазолидин (**B**), а затем в стерически менее перегруженный имидазолин **10**. Структура соединений установлена методами ИКС и ^1H ЯМР, а состав элементным анализом.

Литература

1. Матевосян Р.О., Икрин М.А. ЖОХ. **1963**, 33, 3903.
2. Шварц И.Ш., Краюшкин М.М., Севостьянова В.В. Изв. АН СССР, сер. хим. **1979**, 813.
3. Шварц И.Ш., Краюшкин М.М. Изв. АН СССР, сер. хим. **1979**, 1069.
4. Зильберман Е.Н. Реакции нитрилов. М.: Химия. **1972**, 169.
5. Schubert-Zsitavacs M., Michelitsch A., Likussar W., Gusterhuber D. Libigs. Ann. Chem. **1993**, 2, 147.

СИНТЕЗ НОВЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С КАРБАМАТНОЙ ФУНКЦИЕЙ

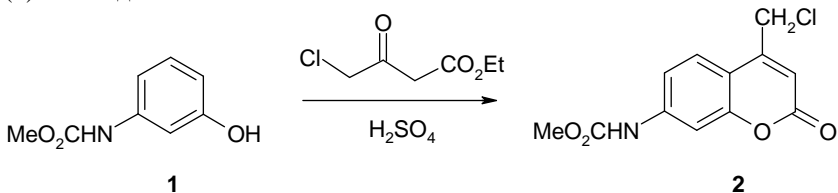
Ионова В.А., Великородов А.В., Темербулатова С.И., Титова О.Л.

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

Хорошо известна способность фенолов конденсироваться с разнообразными карбонильными соединениями. Наибольший интерес из этих превращений представляют реакции, приводящие к получению кислородсодержащих гетероциклических соединений, обладающих значительным потенциалом биологической активности. Ранее были изучены реакции конденсации метил-N-(3-гидроксифенил)карбамата (**1**) с этилацетоацетатом, этилбензоилацетатом, L-яблочной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты. Установлено, что эти взаимодействия приводят к получению карбаматных производных кумарина с выходами 23-87% [1].

В развитие этих исследований нами изучена конденсация карбамата (**1**) с этил-4-хлорацетоацетатом в присутствии концентрированной серной кислоты.

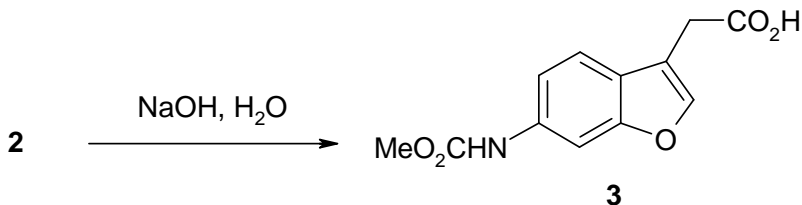
На основании изучения структуры продукта реакции методами ИК и ЯМР ^1H спектроскопии установлено, что конденсация приводит к получению метил N-[4(хлорметил)-2-оксо-2Н-хромен-7-ил]карбамата (**2**) с выходом 62%.



В спектре ЯМР ^1H наряду с другими сигналами присутствуют синглетный сигнал трех протонов метоксикарбониламиногруппы при 3.71 м.д., синглетный сигнал 4.55 м.д., обусловленный двумя протонами хлорметильной группы.

Таким образом поведение метил-N-(3-гидроксифенил)карбамата (**1**) в этом превращении аналогично поведению резорцина [2].

Обработка соединения (2) водным раствором гидроксида натрия при комнатной температуре сопровождается раскрытием шестичленного цикла с последующей рециклизацией в ненасыщенный лактон, который затем изомеризуется в 2{6-[(метоксикарбонил)амино]-1-бензофуран-3-ил}уксусной кислоты (3) с выходом 97%.



Структура бензофурана (3) подтверждена ИК, ЯМР ¹H спектрами.

Полученные соединения (2,3) представляют значительный интерес в качестве потенциальных биологически активных соединений, а также в качестве объектов дальнейшей их функционализации.

Литература

1. Великородов А.В., Имашева Н.М. Синтез карбаматных производных кумарина и хромена // Журн. орг. химии. 2008. Т.44. Вып.9. С.1389-1392.
2. Fall Y., Santana L., Teijeira M., Uriarte E. A convenient synthesis of benzofuran-3-acetic acids // Heterocycles. 1995. Vol. 44. P.647-650.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗАМЕЩЕННОГО 2-АЛЛИЛТИО ТИЕНО[2,3-*d*]ПИРИМИДИНА С ЭЛЕКТРОФИЛАМИ

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

Ужгородский национальный университет
88000, г. Ужгород, ул. Пидгирна, 46
E-mail: 1977andr13@mail.ru

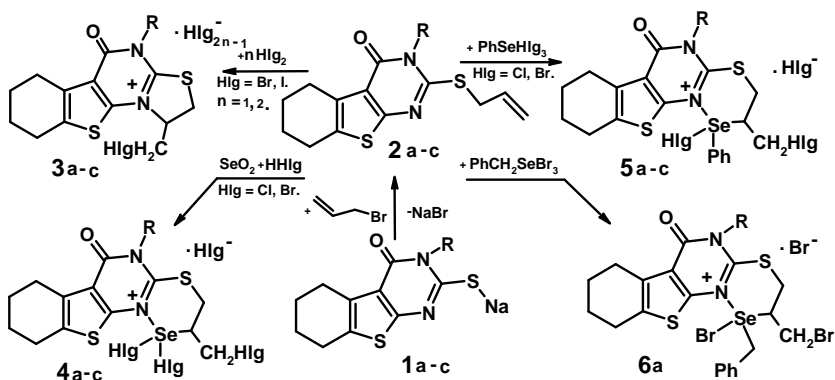
Известно, что взаимодействие электрофильных реагентов с ненасыщенным фрагментом органической молекулы проходит с участием двойной связи исходного субстрата и приводит к образованию новых гетероциклических систем вследствие внутримолекулярной циклизации [1].

В качестве модельного объекта был выбран 2-аллилтиотиено[2,3-*d*]пиримидин **2a-c**. Такой выбор объясняется большей вероятностью дальнейшего практического применения полученных продуктов. Ведь известно, что производные тиено[2,3-*d*]пиримидина являются структурными аналогами природных соединений пуринового ряда. У них каждый из гетероциклических фрагментов, входящих в молекулу, способен к химическим превращениям которые могут приводить к образованию новых важных поликонденсированных гетероциклических систем. Большинство соединений этого класса владеют биологической активностью и могут быть использованы в качестве антимикробных препаратов [2].

Исходная натриевая соль тиено[2,3-*d*]пиримидина **1a-c** получена по известной методике циклизацией замещенной тиомочевины в щелочной среде [3]. Последующим ее алкилированием (аллилбромидом) синтезирована исходная модель **2a-c**.

В качестве электрофилов мы использовали галогены (**Br₂**, **I₂**), тетрагалогениды селена, фенил- и бензилселенийтригалогениды. Реакция галогенов (**Br₂**, **I₂**) с аллилтиоэфиром **2a-c** проводилась в среде уксусной кислоты или хлороформа. Продукты **3a-c** были количественно выделены и идентифицированы.

Взаимодействие с селенсодержащими электрофилами проводили в хлороформе. Удовлетворительные выходы продуктов **4a-c** – **6a** позволяют использовать разработанную нами методику в препаративных синтезах селенсодержащих гетероциклов. Все конечные продукты **1-6** были подвергнуты биологическому скринингу антимикробной активности с помощью программы PASS.



R = H (a), CH₃ (b), Ph (c).

Экспериментальные данные биологического исследования для систем **3-6**, согласуются с компьютерным прогнозом. Так, соединения **5a-c** проявляют высокую активность к прокариотным микроорганизмам, как музейным так и свежевыведенным штаммам [4]. Было предложено использовать соединения **5a-c** в качестве средств дезинфекции для борьбы с патогенными микроорганизмами, возбудителями госпитальных инфекций.

На протяжении одного года (2010 года) проводились клинические испытания полученных соединений **5a-c** в трех лечебных заведениях Министерства Охраны Здоровья Украины в Закарпатской области. По их результатам выданы акты экспертизы, в которых подтверждена высокая эффективность соединений **5a-c**, как дезинфицирующих средств, (до 98%) против патогенных микроорганизмов.

Полученные результаты подтверждают правильность выбраного направления исследования по синтезу новых селенсодержащих гетероциклов.

Литература

1. Хрипак С.М., Якубец В.И., Мигалина Ю.В. и др. // ХГС. – 1989. – №3. – С. 413-418.
2. Хрипак С.М., Сливка М.В., Лендел В.Г. Синтез та властивості тісно[2,3-d] піримідинів / –Ужгород. – Патент. – 2009. – С. 132.
3. Garin Javier, Loscertales Maria Pilar and other // Heterocycles. – 1987. – vol. 26. – № 5. – p. 1303 – 1312.
4. Патент (Україна), заявка № 53671 U, МПК C07 D 498|00, C07 D 513|00, C07 D 517|00, C12 Q 1|18. / Кривов'яз А.О., Коваль Г.М., Сливка М.В., Лендел В.Г. / Заявл.03.04.2010. Опубліковано 11.10.2010. Бюл. № 19, 8с.

КОНДЕНСАЦИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С 5-АМИНО-1,2,3,4-ТЕТРАЗОЛОМ В СИНТЕЗЕ ТЕТРАЗОЛОХИНАЗОЛИНОВ

Матвеева А.А., Матикенова А.А. Кривенько А.П.

Саратовский Государственный университет им.Н.Г.Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская 83
E-mail: annamatveeva2008@ya.ru

Циклоконденсация aminoазолов с непредельными карбонильными соединениями широко распространенный метод синтеза азолохиназолиновых систем. При этом наиболее обсуждаемыми остаются вопросы регионаправленности такого взаимодействия, обусловленные неэквивалентностью реакционных центров в молекуле амина и карбонильного соединения.

Ранее нами сообщалось, что взаимодействие 3-амино-1,2,4-триазола с фурфурилиден(тиенилиден)циклогексанонами приводит к образованию изомерных тетразолахиназолинов [1].

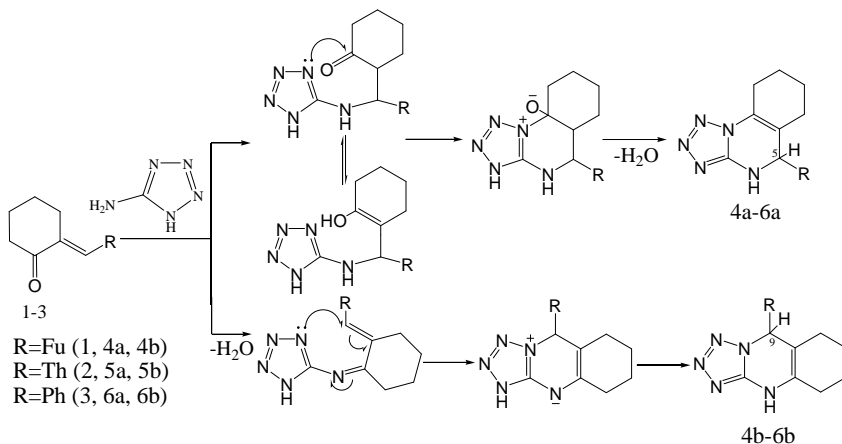
В продолжение этих исследований с целью выявления влияния нуклеофильной силы реагента на регионаправленность реакций, синтеза новых соединений с фармакофорными фрагментами и группами (тетразол, фурил, тиенил), поиска перспективных путей их получения, нами изучено взаимодействие илиденциклогексанонов 1-3 с 5-амино-1,2,3,4-тетразолом и осуществлена трехкомпонентная конденсация (5-амино-1,2,3,4-тетразол, альдегид, циклогексанон).

При сплавлении эквимольных соотношений халконов 1-3 с 5-амино-1,2,3,4-тетразолом, аналогично их реакциям с 3-амино-1,2,4-триазолом, образуются частично гидрированные замещенные тетразолахиназолины (суммарный выход 68-74%) углового (4а-6а) и линейного (4b-6b) строения, а в случае фурфурилиденциклогексанона 1 реакция протекает региоселективно с подавляющим преимуществом изомера "а".

Трехкомпонентная конденсация 5-амино-1,2,3,4-тетразола, соответствующего альдегида и циклогексанона в соотношении 1:1:10 протекает региоселективно с образованием только одного изомера «а» (выход 41-56 %).

Образование изомерных тетразолахиназолинов в случае взаимодействия халконов 1-3 с 5-амино-1,2,3,4-тетразолом можно объяснить возможностью протекания реакции по двум альтернативным направлениям: как сопряженное 1,4-присоединение по $C=C-C=O$ связи

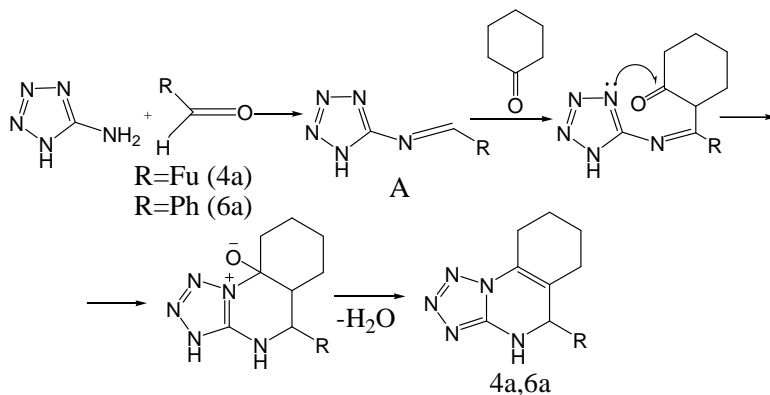
(региоизомеры а) с последующей азациклизацией, либо как результат первичной атаки аминогруппы реагента по карбонильному атому углерода субстрата (региоизомеры б) с последующей азациклизацией.



Согласно ранее полученным нами данным для родственно построенных систем, ключевыми для определения изомерной принадлежности являются положения сигналов H⁵, H⁹, NH-протонов в спектрах ЯМР ¹H[2].

В ЯМР ¹H спектре смеси изомерных азолохинозапинов “а” и “б” присутствуют сигналы H⁵(5.97-6.31 м.д.), H⁹ (6.09-6.44 м.д.) протонов, два сигнала NH протонов (9.03-10.25 м.д.). Угловое сочленение колец “а” отражается в более высокопольном положении NH-протона(9.03-9.73 м.д.) по сравнению с линейно-сочлененными аналогами “б”(10.25-10.44 м.д.).

Особенностью трехкомпонентной конденсации является образование одного изомера углового строения. В ЯМР ¹H спектре наблюдаются сигналы H⁵ (6.08 для соед. 4а и 5.97 м.д. для соед. 6а) и один сигнал NH протонов (9.39 для соед. 4а и 9.73 м.д. для соед. 6а). Региоспецифичность можно объяснить иным механизмом реакции, через стадию образования основания Шиффа А с последующей азациклизацией.



Таким образом, из двух выбранных методов синтеза азолохиназолинов трехкомпонентная конденсация является предпочтительной, т. к. не требует предварительного получения исходных α,β -непредельных кетонов, и, что особенно важно, протекает региоспецифично с образованием тетразолохиназолинов углового строения.

Литература

1. Матвеева А. А. // Пятая всероссийская конференция студентов и аспирантов. Тезисы докладов. - СПб.: ВВМ. 2011.- 402 с.
2. Кривенько А.П., Фомина Ю.А., Варшаломидзе И.Э. Спектральные характеристики диеновых производных циклогексана, гексагидроиндазолов и триазолохиназолинов // Определение строения карбо- и гетероциклических соединений спектральными методами. Саратов. ИЦ «Наука». 2010. С. 190-234.

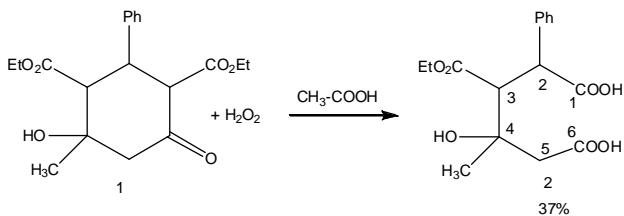
ОКИСЛЕНИЕ ЗАМЕЩЕННОГО ЦИКЛОГЕКСАНДИКАРБОКСИЛАТА В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ БАЙЕРА-ВИЛЛИГЕРА.

Зинина Е.А., Поплевина Н.В., Сорокин В.В.

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

Метод окисления карбоновых соединений надкислотами впервые был применен в 1899г. Байером и Виллигером, которые, действуя кислотой Каро на ментон, тетрагидрокарвон и камфору, превратили их в соответствующие лактоны. К настоящему времени реакция изучена на примере карбонильных соединений самого различного строения, что обуславливает широкое препаративное и аналитическое применение этой реакции. Альдегиды, в зависимости от их строения и условий окисления, превращаются при этом в перекиси, кислоты или формиаты ($RCHO \rightarrow ROCHO$), ациклические кетоны - в перекиси или эфиры ($RCOR' \rightarrow RCOOR'$), циклические кетоны - в перекиси или лактоны ($R-C=O \rightarrow ROC=O$), 1,2-дикетоны и о-хиноны в ангидриды соответствующих кислот ($RCOCOR' \rightarrow ROOCOR'$). Более сложно протекает окисление 1,3-дикетонов, β -кетоэфиров и енолацетатов, так как образующиеся первоначальные продукты окисления подвергаются дальнейшим превращениям. Полифункционально замещенные соединения изучены в данной реакции гораздо меньшей степени.

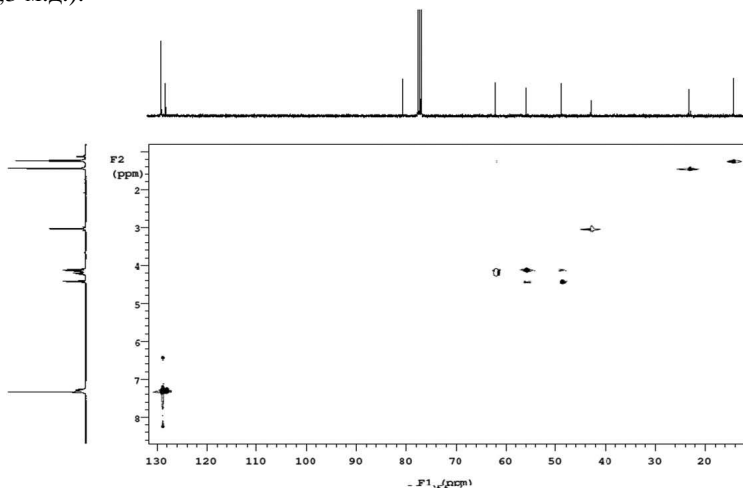
Нами впервые изучена реакция перекисного окисления диэтил-4-гидрокси-4-метил-6-оксо-2-фенил-циклогексан-1,3-дикарбоксилата (1). Окисление проводили в среде уксусной кислоты под действием 30%-ной перекиси водорода при нагревании до 95 °С в течение 8 часов. В указанных условиях с выходом 37% нами была выделена 3-этоксикарбонил-4-гидрокси-4-метил-2-фенилгександиовая кислота (2)



Строение полученной кислоты (2) было доказано с помощью ЯМР¹H- и ЯМР¹³C- спектроскопией.

В спектре ЯМР ¹H присутствуют: сигналы протонов одной сложноэфирной группы CH₃ (1,26 м.д., т., J=7 Гц), CH₂ (4,13-4,22 м.д., м.) синглет метильной группы CH₃- C⁴ (1,46 м.д.), дублет метиленовых протонов H⁵ (3,05 м.д., с дальней КССВ J_{CH₂,он} 2 Гц), дублеты H³ (4,12 м.д., J= 12 Гц) и H² (4,43 м.д., J=12 Гц), мультиплет протонов фенильного радикала (7.27-7.34 м.д.); уширенный сигнал протонов карбоксильных групп (11,1 м.д.). Магнитная эквивалентность протонов CH₂- звена подтверждает раскрытие циклогексанового кольца.

В ЯМР ¹³C спектре отмечены три слабopольных сигнала, соответствующих атомам углерода сложноэфирной (169,0 м.д.) и двух карбонильных (174,4 м.д., 174.5 м.д.) групп, а также сигналы всех остальных атомов углерода. По данным спектра HSQC среди сигналов sp³-гибридных углеродов выделяется один от четвертичного атома C⁴ (80,3 м.д.).



Спектр HSQC 3-этоксикарбонил-4-гидрокси-4-метил-2-фенилгександиовой кислоты (2).

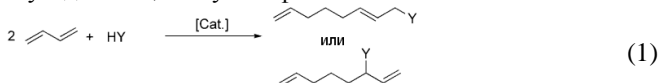
Таким образом, в условиях реакции Байера-Виллигера окисление диэтил 4-гидрокси-4-метил-6-оксо-2-фенил-циклогексан-1,3-дикарбоксилата (1) не останавливается на стадии образования лактонного цикла, а сопровождается декарбоксилированием и более глубокой структурной деструкцией циклогексанового кольца с образованием 3-этоксикарбонил-4-гидрокси-4-метил-2-фенил-гександиовой кислоты (2).

ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА-1,3 С ДИЭТИЛАМИНОМ НА КОМПЛЕКСАХ ПАЛЛАДИЯ ТИПА [(acac)Pd(PR₃)₂]BF₄

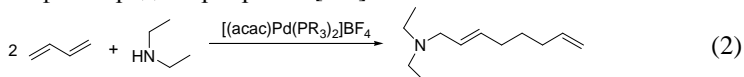
Быков М.В., Белова М.В., Мисько О.И., Котова А.О., Суслов Д.С.

Иркутский государственный университет
664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1
E-mail: bykov@chem.isu.ru

Процесс теломеризации сопряженных диеновых углеводородов позволяет получать функционализированные окта-2,7-диены и разнообразные производные терпенов с различной степенью селективности в зависимости от состава катализатора и условий проведения реакции. В уравнении 1 представлена реакция теломеризации бутадиена-1,3 с нуклеофилом типа НУ.



Благодаря набору различных диенов и нуклеофилов можно получать многообразие широко востребованных продуктов реакции. Продукты превращения бутадиена с аминами или многоатомными спиртами представляют особый интерес как амфифильные соединения, которые могут быть использованы в качестве ингибиторов коррозии, ПАВ, эмульгаторов и интермедиатов для промышленного органического синтеза [1]. В качестве катализатора в реакции теломеризации используют комплексы переходных металлов, например, на основе палладия, никеля или платины. Среди них наиболее эффективными и селективными являются палладиевые катализаторы [1,2]. В частности, каталитические системы на основе β-дикетонатов палладия и эфира трифторида бора проявили высокую эффективность в превращении α-алкенов, винилароматических и диеновых углеводородов, а также циклоолефинов ряда норборнена [3-7].



В данной работе представлены результаты тестовых исследований новых однокомпонентных катализаторов состава [(acac)Pd(PR₃)₂]BF₄ на примере селективной теломеризации бутадиена-1,3 с диэтиламино (уравнение 2, таблица 1). По данным ЯМР спектроскопии продуктом теломеризации является N,N-диэтилокта-2,7-диен-1-амин, с селективностью 99%. Экспериментально установлена оптимальная температура реакции равная 70°C. Сравнимая значения частоты

оборотов испытанных катализаторов с литературными данными [1, 8], предложенные катализаторы можно отнести к разряду высокоэффективных.

Таблица 1

Теломеризация бутадиена с диэтиламино на катионных комплексах палладия (условия реакции: $n(\text{C}_4\text{H}_6)=39$ ммоль, $n(\text{NHET}_2)=19,5$ ммоль, 3 часа, 0,5 мл дихлорметана)

Комплекс	$n(\text{Pd})$, мкмоль	t , °C	Конверсия, %	TOF, моль()/ моль(Pd)*ч
$[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$	19,5	50	86,8	578,7
$[(\text{acac})\text{Pd}(\text{P}(\text{p-Tol})_3)_2]\text{BF}_4$	19,5	50	46,6	310,7
$[(\text{acac})\text{Pd}(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2]\text{BF}_4$	19,5	50	12,4	82,7
$[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$	13,0	70	68,7	680
$[(\text{acac})\text{Pd}(\text{P}(\text{p-Tol})_3)_2]\text{BF}_4$	13,0	70	73,1	731
$[(\text{acac})\text{Pd}(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2]\text{BF}_4$	13,0	70	92,0	920
$[(\text{acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$	7,8	90	3,9	64,7
$[(\text{acac})\text{Pd}(\text{P}(\text{p-Tol})_3)_2]\text{BF}_4$	7,8	90	17,9	298,3
$[(\text{acac})\text{Pd}(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2]\text{BF}_4$	7,8	90	19,7	328,3

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы, гос. контракт №14.740.11.0486, а также гранта для поддержки научно-исследовательской работы аспирантов и молодых сотрудников Иркутского государственного университета на 2010-2011 гг.

Литература:

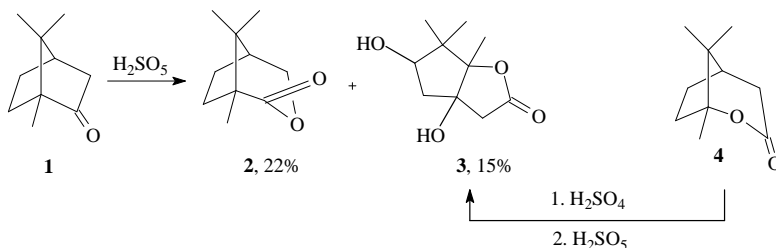
- Behr A., Becker M., Beckmann T., Johnen L., Leschinski J., Reyer S. Telomerization: Advances and Applications of a Versatile Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 48. P. 3598 – 3614
- Behr A. Telomerization of dienes by homogeneous transition metal catalysis / *Aspects of homogeneous catalysis* / Ed. Ugo R. 1984. V. 5. P. 3–73.
- Myagmarsuren G., Tkach V.S., Suslov D.S., Shmidt F.K. Palladium-catalyzed dimerization of propene. *React. Kinet. Catal. Lett.* 2005. V. 85. P. 197-203.
- Myagmarsuren G., Tkach V.S., Shmidt F.K., Mohamad M., Suslov D.S. Selective dimerization of styrene to 1,3-diphenyl-1-butene with bis(β -diketonato)palladium/boron trifluoride etherate J. *Mol. Catal. A: Chem.* 2005. V. 235. P. 154-160.
- В. С. Ткач, Д. С. Сулов, Г. Мягмарсурэн, Г. В. Ратовский, Ф. К. Шмидт. Изамеризация алкенов в присутствии каталитических систем на основе $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ и BF_3OEt_2 . *Журн. прикл. хим.* 2006. Т. 79. № 1. С. 88-91.
- Chernyshev M. L., Tkach V. S., Dmitrieva T. V., Rатовskii G. V., Zinchenko S. V., Shmidt F. K. Catalysts based on palladium and boron trifluoride complexes for butadiene telomerization with amines: a role of substrates in the formation of active complex. *Kinet. Catal.* 1997. V. 38. P. 527-531.
- G. Myagmarsuren, Ki-Soo Lee, O-Yong Jeong, Son-Ki Ihm. Polymerization of norbornene by novel bis(acetylacetonate)palladium/boron trifluoride etherate catalyst system. *Polymer.* 2004. V. 45. P. 3227-3232.
- Grotevendt A., Bartolome M., Nielsen D.J., Spannenberg A., Jackstell R., Cavell K.J., Oro L.A., Beller M. Efficient catalysts for telomerization of butadiene with amines. *Tetrahedron Lett.* 2007. V. 48. P. 9203-9207.

СИНТЕЗ И ГИДРИДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕМИЧЛЕННЫХ ЛАКТОНОВ ИЗ S-(+)-КАМФОРЫ

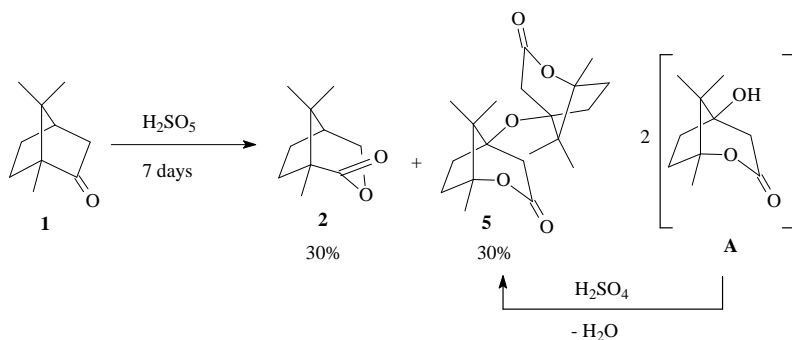
Галкина Ю.А., Выдрина В.А.

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

Известно [1], что окисление камфоры (**1**) кислотой Каро при комнатной температуре в течение 24 ч проходит с образованием смеси лактонов – α -камфолида (**2**) и пентанолида (**3**) (выход 22 и 15% соответственно). Было установлено [2], что пентанолид (**3**) является продуктом последовательно протекающих реакций перегруппировки в кислых условиях и окисления β -камфолида (**4**).

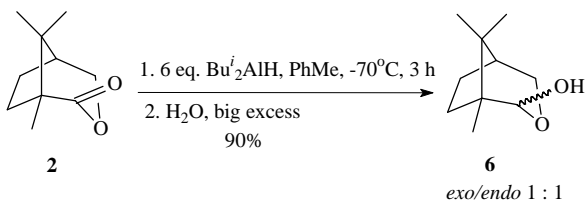


Низкий выход целевых лактонов (**2**, **3**), по нашему мнению, объясняется малой конверсией (+)-камфоры (**1**), поэтому для её увеличения нами продолжительность реакции была доведена до 7 суток (кстати, очень часто используемой в литературе для этого реагента), и при этом с выходом 30% был получен α -камфолид (**2**). Продукт перегруппировки β -камфолида – пентанолид (**3**) – нами обнаружен не был: с 30%-ным выходом был выделен окси-бислактон (**5**), который, вероятно, образуется при окислении β -камфолида до третичного спирта (**A**) [2], который, в свою очередь, в кислых условиях превращается в простой эфир (**5**).

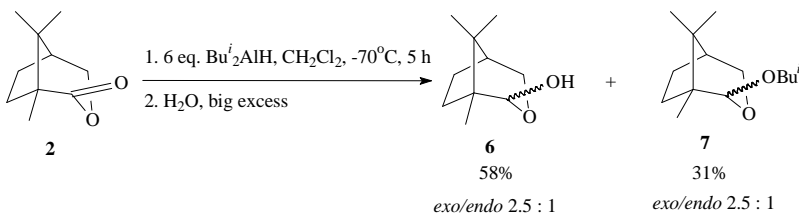


Полученные лактоны были исследованы нами в реакциях низкотемпературного (-70°C) гидридного восстановления с помощью диизобутилалюминийгидрида.

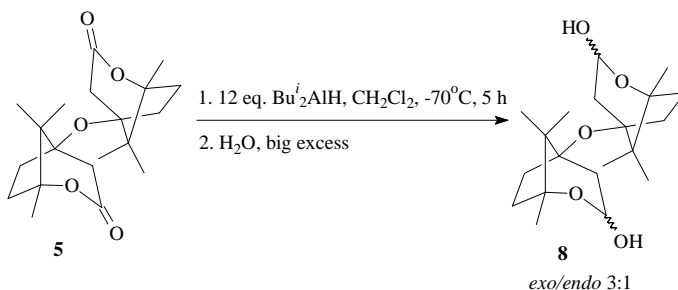
В литературе описано низкотемпературное восстановление α -камфолида (**2**) в толуоле шестикратным мольным количеством диизобутилалюминийгидрида, которое протекает с образованием эквимолярной смеси *экзо*- и *эндо*-изомеров лактола (**6**) [3].



Нами установлено, что при восстановлении того же лактона (**2**) в хлористом метиле тем же количеством диизобутилалюминийгидрида образуются с выходами 58% и 31% соответственно лактола (**6**) и продукт новой реакции в химии алюминийорганических соединений применительно к 7-членным лактонам [4] – изобутиловый ацеталь (**7**) – в виде смеси (2.5:1) стереоизомеров с экваториальной и аксиальной ориентацией гидроксильной и OBu^i -групп.



При низкотемпературном восстановлении ДИБАГ региоизомерного камфолиду (**2**) оксидислактона (**5**) реакция протекает обычным образом, как в традиционных (тетрагидрофуран, толуол) растворителях, так и в хлористом метиле с преимущественным образованием *экзо*-изомера лактола (**8**) по каждому из центров.



Такое различие в поведении лактонов (**2**) и (**5**) обусловлено, вероятно, тем, что их структуры представляют собой комбинацию 6- и 7-членных лактонов. Причем, судя по экспериментальным данным, производное β -камфолида (**5**) ведет себя как 6-членный лактон, и потому образования изобутилового ацетала не наблюдается. Тогда как α -камфолид (**2**) проявляет двойственную реакционную способность.

Литература

1. Connolly J. D., Overton K. H. // J. Chem. Soc. – 1961. – P. 3366.
2. Джемилев У.М., Востриков Н.С., Моисеенков А.М., Толстиков Г.А // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1981. – № 6. – С. 1320.
3. Suginome H., Yamada S. // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1985. – V. 58. – N 10. – P. 3055.
4. Ишмуратов Г.Ю., Выдрин В.А., Яковлева М.П., Валеева Э.Ф. Муслухов Р.Р. Толстиков Г.А. // Журнал орган. химии. – 2011. – Т. 47. – Вып. 3. – С. 472.

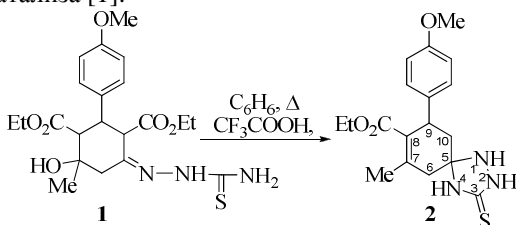
ПРЕВРАЩЕНИЯ (ТИО)СЕМИКАРБАЗОНОВ ОКСОЦИКЛОГЕКСАНДИКАРБОКСИЛАТОВ В КИСЛОЙ И ОСНОВНОЙ СРЕДАХ

Зуйкова Е.С., Поплевина Н.В., Кривенько А.П.

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

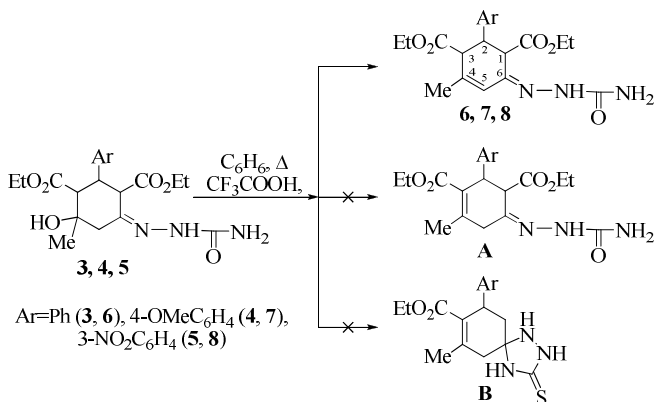
Тиосемикарбазоны и семикарбазоны карбонилзамещенных циклогексанонов, содержащие 1,3-диоксофрагмент, перспективны для изучения их биоактивности и построения на их основе гетероциклических систем.

Ранее сообщалось о внутримолекулярной спироциклизации диэтил 4-гидрокси-2-(4-метоксифенил)6-(2-тиосемикарбазоно)-4-метилциклогексан-1,3-дикарбоксилата **1** с одновременным декарбоксилированием и дегидратацией с образованием этил 7-метил-9-(4-метоксифенил)-3-тиоксо-1,2,4-триазаспиро[4.5]дец-7-ен-8-карбоксилат **2** в условиях кислотного катализа [1].



В настоящем сообщении представлены новые данные по изучению поведения кислородсодержащих аналогов тиосемикарбазона **1** – диэтил 2-арил-4-гидрокси-6-(2-семикарбазоно)-4-метилциклогексан-1,3-дикарбоксилатов **3-5** – в тех же условиях (кипячение в бензольном растворе в присутствии 3% CF_3COOH).

Нами установлено, что в случае соединений **3-5** циклизации в кислой среде не происходит, а протекает дегидратация с образованием диэтил 2-арил-4-метил-6-(2-семикарбазоно)-циклогекс-4-ен-1,3-дикарбоксилатов (**6-8**), строение которых установлено спектральными методами (ИК, ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , HSQC).

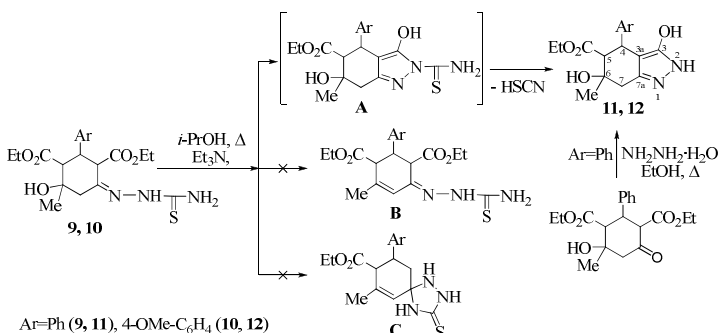


В ИК спектре (соединение **6**) присутствуют полосы валентных колебаний вторичной (3469 см^{-1}) и первичной ($3276, 3200\text{ см}^{-1}$) аминогрупп, карбонильных групп ($1724, 1685\text{ см}^{-1}$).

Спектр ЯМР ^1H содержит сигналы двух сложноэфирных фрагментов, дублеты H^1 и H^3 (3.56 м.д., J 10 Гц; 3.76 м.д., J 12 Гц), сигнал H^2 (3.88 м.д.), синглет протона NH-группы (9.58 м.д.) и уширенные сигналы протонов первичной аминогруппы (5.20, 5.90 м.д.). Наличие в спектре синглета винильного протона H^5 (6.63 м.д.) подтверждает положение двойной связи в алицикле – в α, β -положении относительно экзоциклической $\text{C}=\text{N}$ связи и исключает альтернативную структуру **A** (β, γ -положение двойной связи).

В спектре ЯМР ^{13}C (соединение **6**) содержится 8 сигналов sp^3 -гибридных атомов углерода. Атом C^6 резонирует в слабом поле (141-143 м.д.). При помощи методики HSQC установлено, что молекула не содержит четвертичных sp^3 -гибридных атомов углерода. Указанные данные позволяют исключить образование спироновой структуры **B** и однозначно подтверждают строение диэтил 2-арил-4-метил-6-(семигидразо)-циклогекс-4-ен-1,3-дикарбоксилатов **6-8**.

Для изучения поведения тиосемикарбазонов оксоциклогександикарбоксилатов (**9, 10**) в основной среде осуществлено кипячение указанных соединений в изопропанол в присутствии триэтиламина (10%). В указанных условиях происходит гетероциклизация с участием атома азота вторичной аминогруппы тиосемикарбазонного фрагмента и карбонильного атома углерода соседней сложноэфирной группы с последующим отщеплением молекулы HSCN и образованием ранее известных систем – этил дигидрокситетрагидроиндазолкарбоксилатов **11, 12** [2].



В ИК спектре (соединение **11**) присутствуют полосы валентных колебаний связей OH ($3623, 3503 \text{ см}^{-1}$), NH (3326 см^{-1}), C=O (1706 см^{-1}).

В ЯМР ^1H спектре наблюдаются сигналы одной сложноэфирной группы и отсутствуют сигналы винильных протонов, что исключает формы **B** и **C**. Отмечены двойной дублет H^{7a} (2.74 м.д., $J_{7a,\text{OH}} 0.8 \text{ Гц}$, $J_{7a,7c} 16 \text{ Гц}$) дублет H^{7c} (2.52 м.д., $J_{7a,7c} 16 \text{ Гц}$), синглет третичной OH-группы (4.43 м.д., с), уширенный сигнал енольной OH-группы (10.4 м.д.), дублеты H^5 (2.54 м.д., $J_{4,5} 11 \text{ Гц}$), H^4 (4.03 м.д., $J_{5,4} 10 \text{ Гц}$).

В ЯМР ^{13}C спектре отмечены 7 сигналов sp^3 -гибридных атомов углерода и 8 сигналов sp^2 -атомов, сигнал карбонильного атома углерода (173 м.д.), атомов C^2 (158 м.д.), C^{3a} (99.8 м.д.), C^{7a} (143 м.д.). В спектре ЯМР ^{15}N присутствуют сигналы двух атомов азота (-201, -282 м.д.). Отсутствие сигнала атома углерода группы C=S и наличие двух сигналов атомов азота подтверждает образование дигидрокситетрагидроиндазолкарбоксилатов и исключает структуру **A**. Сигналы в углеродном спектре приписаны с привлечением методики HSQC. Осуществлен встречный синтез соединения **11** по известной методике [2] взаимодействием соответствующего оксоциклогександикарбоксилата с гидразингидратом. Физические константы продуктов идентичны.

Таким образом, нами установлено, что тиосемикарбазоны оксоциклогександикарбоксилатов склонны к гетероциклизации. В кислой среде образуется азапирин, в основной – тетрагидроиндазолы. Циклизация семикарбазонов в кислой среде не происходит, что можно объяснить более слабыми нуклеофильными свойствами азота NH_2 -группы.

Литература

1. Некоторые подходы к синтезу замещенных триазаспиродеценкарбоксилатов. Поплевина Н. В., Зуйкова Е. А., Зинина Е. А., Щелочкова О. А. // Тез. Докл. XX Российской молод. науч. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та. 2010. С. 467.

2. Кривенько А. П., Сорокин В. В. Замещенные циклогексанолны. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та. 1999. 53 с.

СИНТЕЗ АКТИВАТОРОВ ГЛЮКОКИНАЗЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 2-ПИРИДИНИЛМОЧЕВИНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОСТГЕНОМНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ВИРТУАЛЬНОГО СКРИНИНГА

Семенов А.В., Тарасова И.В., Петров П.С., Храмов В.С.

Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва
430005, г. Саранск, ул. Большевикская, 68
E-mail: salexan@mail.ru

Сахарный диабет 2-го типа представляет собой важнейшую медицинскую и, прежде всего, социальную проблему в связи с его широкой распространенностью и серьезным прогнозом течения заболевания. В настоящее время лечение сахарного диабета сводится только к использованию препаратов, способствующих снижению уровня глюкозы в крови, но никак не влияющих на процесс гликолиза. Подобная терапия не обеспечивает достижения адекватного контроля уровня глюкозы в крови, в связи с чем требуется разработка новых лекарственных препаратов с большей эффективностью для лечения данной патологии.

В последнее десятилетие наиболее перспективным направлением в области разработки антидиабетических средств является создание синтетических активаторов глюкокиназы – фермента, участвующего в ключевой стадии гликолиза. Анализ литературных данных показывает, что в качестве лигандов аллостерического сайта связывания этого фермента могут выступать производные пиримидина, пиридина или тиазола, содержащие в своем составе карбаматный или амидный фрагменты [1–4].

С целью выявления потенциальных активаторов глюкокиназы нами был проведен виртуальный скрининг ряда гетероциклических структур, содержащих в своем составе мочевиный фрагмент. Анализ проводился методом молекулярного докинга с помощью программного пакета DOCK 6.4 [5]. Для исследования нами была выбрана структура человеческой глюкокиназы, установленная методом РСА (PDB ID: 3IMX, разрешение 2.00 Å) [6]. Необходимые данные в виде pdb-файла были взяты из базы Protein Data Bank [7] и оценены на предмет структурных ошибок и соответствующих состояний протонирования аминокислотных фрагментов при физиологических значениях pH.

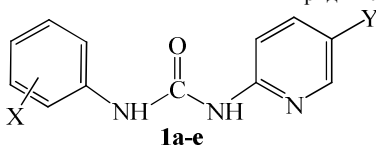
На первом этапе компьютерной обработки было проведено виртуальное сканирование поверхности подготовленного фермента с целью поиска потенциальных сайтов связывания. Анализ производился с использованием встроенного алгоритма программного пакета UCSF Chimera 1.5.3 [8]. В результате на поверхности фермента были идентифицированы активный каталитический центр и регуляторный аллостерический сайт связывания.

Подготовка структур лигандов – производных 2-пиридинилмочевины – была осуществлена с помощью программного пакета MOPAC 2009 [9]. Геометрические и электронные характеристики лигандов были вычислены с использованием приближения RM1 [10]. Оценка формальных зарядов молекул лигандов была осуществлена по методу AM1-BCC [11] посредством программного пакета UCSF Chimera.

Процедура скрининга была проведена с использованием алгоритма «жесткого» докинга. Для ранжирования лигандов были применены энергетическая, контактная и континуальная оценочные функции, основанные на силовых полях AMBER. После визуального фильтрования результатов докинга в качестве соединений-лидеров был отобран ряд производных 2-пиридинилмочевины, удовлетворяющих критериям стерического соответствия и имеющих лучшие значения свободной энергии связывания, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1

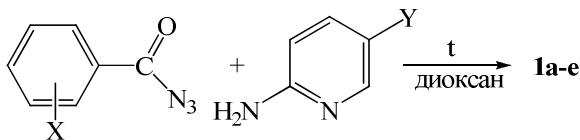
Значения свободной энергии связывания для некоторых производных 2-пиридинилмочевины



X, Y = H (**a**); X = *m*-NO₂, Y = H (**b**);
 X = *n*-NO₂, Y = H (**в**); X = *m*-NO₂, Y = NO₂ (**г**);
 X = *n*-NO₂, Y = NO₂ (**д**); X = H, Y = NO₂ (**е**)

Соединение	E _{св.} ккал/моль
1a	- 18,8
1б	- 30,7
1в	- 25,8
1г	- 30,5
1д	- 31,5
1е	- 29,5

Синтез целевых соединений **1a-e** был осуществлен путем взаимодействия производных 2-аминопиридина с замещенными фенилизотиоцианатами, генерируемыми *in situ* в результате перегруппировки Курциуса из соответствующих бензазидов при кипячении в диоксане в течение 1,5 ч [12]:



Выходы мочевины **1a-e** после очистки перекристаллизацией из водного этанола составили более 80%. Их строение надежно подтверждено данными ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии.

Полученные соединения после проведения биологического тестирования могут служить основой для создания новых препаратов из класса активаторов глюкокиназы для лечения социально значимой патологии – сахарного диабета 2-го типа.

Литература

1. K. Kamata, M. Mitsuya, T. Nishimura, J. Eiki, Y. Nagata / Structural basis for allosteric regulation of the monomeric allosteric enzyme human glucokinase // *Structure*. – 2004. – Vol. 12. – P. 429–438.
2. A.L. Castelhana, H. Dong, M.C.T. Fyfe, L.S. Gardner, Yu. Kamikozawa, S. Kurabayashi, M. Nawano, R. Ohashi, M.J. Procter, Li Qiu, Ch.M. Rasamison, K.L. Schofield, V.K. Shah, K. Ueta, G.M. Williams, D. Witter, K. Yasuda / Glucokinase-activating ureas // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2005. – Vol. 15, №5. – P. 1501–1504.
3. D. Johnson, R.M. Shepherd, D. Gill, T. Gorman, D.M. Smith, M.J. Dunne / Glucokinase activators: molecular tools for studying the physiology of insulin-secreting cells // *Biochem. Soc. Trans.* – 2007. – Vol. 35, part 5. – P. 1208–1210.
4. B. Leighton, A. Atkinson, M.P. / Coghlan Small molecule glucokinase activators as novel anti-diabetic agents // *Biochem. Soc. Trans.* – 2005. – Vol. 33, part 2. – P. 371–374.
5. T.J.A. Eving, S. Makino, A.G. Skillman, I.D. Kuntz / DOCK 4.0: Search strategies for automatied molecular docking of flexible molecule databases // *J. Comput. Aided. Mol. Des.* – 2001. – Vol. 15. – P. 411–428; DOCK 6.4, <http://dock.compbio.ucsf.edu/>
6. G.R. Bebernitz, V. Beaulieu, B.A. Dale, et al. / Investigation of Functionally Liver Selective Glucokinase Activators for the Treatment of Type 2 Diabetes // *J. Med. Chem.* – 2009. – Vol. 52, № 19. – P. 6142–6152.
7. <http://pdb.org/>
8. E.F. Pettersen, T.D. Goddard, C.C. Huang, G.S. Couch, D.M. Greenblatt, E.C. Meng, T.E. Ferrin / UCSF Chimera – A visualization system for exploratory research and analysis // *J. Comput. Chem.* – 2004. – Vol. 25, № 13. – P. 1605–1612.
9. MOPAC 2009, James J. P. Stewart, *Stewart Computational Chemistry, Version 10.028W*; web: <http://OpenMOPAC.net/>
10. G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, J.J.P. Stewart / RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I // *J. Comput. Chem.* – 2006. – Vol. 27, № 10. – P. 1101 – 1111.
11. J. Wang, W. Wang, P.A. Kollman, D.A. Case / Automatic atom type and bond type perception in molecular mechanical calculations // *J. Molecular Graphics and Modelling*. – 2006. – Vol. 26. – P. 247 – 260.
12. B. Stanovnik, M. Tišler, V. Colob, I. Huala, O. Nicolič / Heteroacyl azides as acylating agents for aromatic or heteroaromatic amines // *J. Heterocycles*. – 1980. – Vol. 1. – P. 733–736.

СИНТЕЗ СПИРОСОЧЛЕНЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУРАН-2-ОНА И ПИРРОЛ-2-ОНА С НЕСИММЕТРИЧНЫМИ АЗОМЕНИЛИДАМИ.

Транковский А.Б., Чупрыненко Н.В., Егорова А.Ю.

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

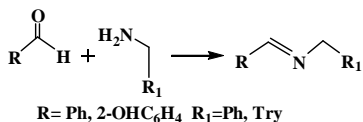
Одним из важных направлений развития органической химии является разработка методов получения новых карбо- и гетероциклических скелетов (скаффолдов) биологически активных молекул.

Формирование спиро- и бис-спирогетероциклических структур является в этом плане весьма привлекательной и часто требующей новых подходов синтетической задачей.

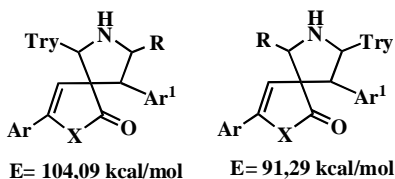
Это в полной мере относится к многочисленным алкалоидам и их производным, содержащим спиросочлененные фрагменты, представителями которых являются несколько алкалоидов обладающие иммуностимулирующим действием.

Формирование спирогетероциклических систем возможно в условиях реакции [3+2]-диполярного циклоприсоединения несимметричных азометинов, активированных системой $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{COOAg}/\text{Et}_3\text{N}$.

В качестве азометинов использовали соединения несимметричного строения, имеющие заместители в ароматическом фрагменте. Использовали азометины полученные на основе взаимодействия бензальдегида (либо 2-гидроксibenзальдегида) с бензиламином (либо триптамином).



Азометин-илид, имеющий метиленовую группу в α -положении легко депротонируется при действии триэтиламина в ацетонитриле с образованием 2-азааллильного иона, стабилизированного катионом серебра.



Как видно, согласно расчетным данным наиболее вероятно образование продуктов, для которых триптамин и 2-хлорфенильный заместитель расположены по одну сторону пирролидинового кольца. С целью дополнительного изучения структуры строения полученных продуктов, была рассчитана квантово-химическим методом их геометрия на программном пакете HyperChem с параметризацией PM3. Расчеты показывают, что фурановый и пирролидиновый циклы располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях, атом азота выведен из плоскости пирролидинового кольца и направлен в сторону карбонильной группы.

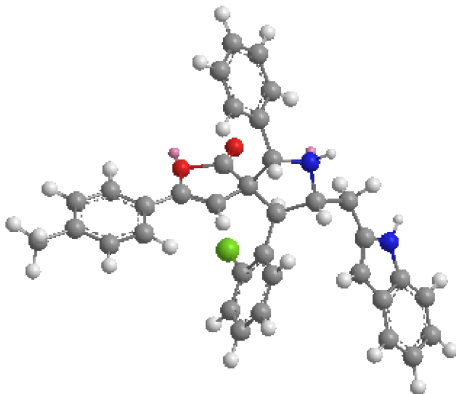
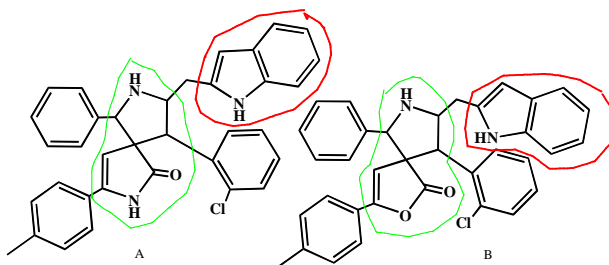


Рисунок 1. Строение спиропирролидина (4a-d)

Таким образом, впервые в реакции с 3-арилметилен-3Н-пиррол(фуран)-2-онами введены азометины, имеющие несимметричные заместители в ароматических кольцах. На основании комплекса физико-химических данных сделано заключение об образовании одной из стереоструктур.

Учитывая, что N-содержащие спирогетероциклические структуры входят в состав биологически активных веществ алкалоидов, нами направленно в структуру полученных соединений введен фармакофорный фрагмент триптамина.



Для указанных соединений проанализированы результаты компьютерного скрининга биологической активности с помощью программы PASS. Выявлено, что они перспективны в плане изучения различных видов биологической активности.

A			B		
Sigma receptor agonist	0,515	0,031	Sigma receptor agonist	0,495	0,034
Glycine receptor antagonist	0,496	0,015	Glycine receptor antagonist	0,420	0,035
General pump inhibitor	0,389	0,244	General pump inhibitor	0,508	0,098
HDL-cholesterol increasing	0,489	0,081	HDL-cholesterol increasing	0,494	0,077
Pancreatic disorders treatment	0,432	0,034	Pancreatic disorders treatment	0,384	0,048
Antidiarrheal	0,487	0,094	Antidiarrheal	0,443	0,140

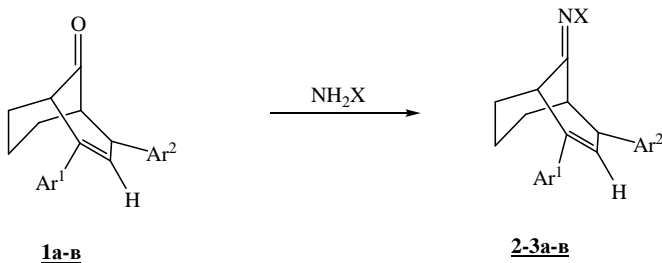
СИНТЕЗ N-ПРОИЗВОДНЫХ (E)-2,4- ДИАРИЛБИЦИКЛО[3.3.1]НОН-2-ЕН-9-ОНОВ

Жестовская Е.С., Крылатова Я.Г.

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

На реакционную способность карбонильных соединений в реакциях с нуклеофильными реагентами существенное влияние оказывает природа заместителей при оксогруппе (электронные и пространственные эффекты). Нами впервые изучена возможность замещения атома кислорода карбонильной группы диарилзамещенных кетонов **1a-в** под действием гидросиламина, семикарбазида.

С целью получения N-производных 2,4-диарилбицикло[3.3.1]нон-2-ен-9-онов **1a-в** нами было осуществлено взаимодействие кетонов **1a-в** с гидросиламином солянокислым и семикарбазидом при нагревании реагентов в растворе абсолютного спирта или пропанола-2, в мольном соотношении 1:1.



1.2,3a Ar¹=Ar²=C₆H₅; **1.2,3b** Ar¹=C₆H₅, Ar²=4-CH₃OC₆H₄; **1.2,3в** Ar¹=4-ClC₆H₅; Ar²=C₆H₅

2 X=OH; **3** X=NHCONH₂

При охлаждении из раствора выпадали бесцветные игольчатые кристаллы с выходом 80-85%. Использование в качестве растворителя пропанола-2 несколько снижает выход продукта (63-76%) и увеличивает длительность реакции, но незначительно. Выходы соответствующих семикарбазонов **3a-в** составляют 30-50% в абсолютном этаноле и 68-77% в пропаноле-2.

Состав и строение полученных оксимов **2а-в** и семикарбазонов **3а-в** установлено на основании данных элементного анализа, ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии.

В ИК спектрах соединений **2а-в** присутствуют полосы $1618\text{--}1623\text{ см}^{-1}$ колебаний $\text{C}=\text{C}$ связи, полоса колебаний $\text{C}=\text{N}$ в области $1607\text{--}1633\text{ см}^{-1}$, широкая полоса колебаний гидроксильной группы при $3190\text{--}3220\text{ см}^{-1}$. Наличие в ИК спектрах соединений **3а-в** полосы 1630 см^{-1} , характерной для $\text{C}=\text{N}$, полосы при $1590\text{--}1620\text{ см}^{-1}$, свидетельствующей о присутствии двойной $\text{C}=\text{C}$ связи, полосы при $1543\text{--}1557\text{ см}^{-1}$, соответствующей колебаниям C-N , подтверждают образование семикарбазонов.

В спектрах ЯМР ^1H соединений **2а-в** в слабом поле присутствуют сигналы протона гидроксильной группы при $7,8\text{--}7,9$ м.д. В ЯМР ^1H спектрах соединений **3а-в** отмечены: серия сигналов ароматических протонов при $7,0\text{--}7,8$ м.д., мультиплет алициклических протонов при $1,1\text{--}2,3$ м.д., синглет протонов аминогруппы при $9,0\text{--}9,3$ м.д., дублет протонов при C-3 наблюдается в слабом поле при $6,45\text{--}6,5$ м.д., сигналы третичных протонов в мостике и при C-4 наблюдаются при $3,5\text{--}4,0$ м.д., $4,1\text{--}4,2$ м.д., $2,7\text{--}3,4$ м.д. соответственно. Это говорит о сохранении бициклической структуры соединений.

В спектрах ЯМР ^{13}C соединений **2а-в** присутствуют сигнал мостикового углеродного атома, который смещен в сильное поле $156,5\text{--}158,7$ м.д., сигналы sp^2 -гибридизованных атомов углерода ароматических заместителей при $125,7\text{--}133,3$ м.д. и sp^2 -гибридизованных атомов углерода C-2 и C-3 алицикла при $138,1\text{--}141,9$ и $136,8\text{--}139,4$ м.д. соответственно.

Таким образом показано, что 2,4-диарилбицикло[3.3.1]нон-2-ен-9-оны **1а-в** реагируют с N-нуклеофилами только по карбонильной группе с образованием соответствующих оксимов **2а-в** и семикарбазонов **3а-в**.

Литература

1. Cope A.C., Fawcett F.S., Munn G. Cyclic polyolefins. IX. Synthesis from carbonyl-bridged intermediates. 2,4-Diphenylcycloocta-1,4-diene // J.Am.Chem.Soc. 1950. Vol.72, № 8. P. 3399-3405.
2. Cope A.C., Hermann E.C. Cyclic polyolefins. X. Synthesis phenylcycloocta-1,3-diene // J.Am.Chem.Soc. 1950. Vol.72, № 8. P. 3405-3410.

**ВЛИЯНИЕ ИНДОЛА НА РОСТОВЫЕ ПРОЦЕССЫ
И СОСТАВ ГРУППЫ
ВНЕКЛЕТОЧНЫХ ИНДОЛЬНЫХ МЕТАБОЛИТОВ
ГЛУБИННОЙ КУЛЬТУРЫ ВЫСШЕГО ГРИБА
ПО ДАННЫМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

Мендгалиева М.К.¹, Лощинина Е.А.², Панкратов А.Н.¹, Цивилева О.М.²

¹Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН
410049, г. Саратов, проспект Энтузиастов, 13
E-mail: makent_55@mail.ru

Класс грибов-базидиомицетов до настоящего времени остается практически не исследованным в отношении различных аспектов влияния соединений индольной природы на процессы роста и дифференцировки. Сведения об индоле как биологически активном соединении в связи с метаболизмом высших грибов единичны. Исследование роли соединений - производных индола, как обладающих фитогормональными свойствами, так и отвечающих за пигментообразование и последующую дифференцировку клеток высших грибов, позволили бы существенно расширить спектр фундаментальных знаний о регуляторных механизмах грибных культур.

Актуально изучение вопроса о том, какое влияние оказывает индол, токсичный для ряда бактерий, на биологический объект иной экологической ниши - ценный высший культивируемый гриб *Lentinula edodes* (шиитакэ), какие индольные соединения продуцируются *L. edodes* в зависимости от начальной концентрации добавки индола в питательной среде, а также в зависимости от продолжительности выращивания мицелия. Наконец, важно выяснить, способен ли базидиомицет утилизировать индол.

Цель настоящей работы - выявление эффекта экзогенного индола на ростовые характеристики гриба *Lentinula edodes* (шиитакэ) при глубинном культивировании, а также экспериментальное обнаружение биосинтеза индолилпроизводных в этих условиях.

Глубинную культуру *L. edodes*, штамм F-249, выращивали на жидкой синтетической среде (*D*-глюкоза - 50 ммоль/л, *L*-аспарагин - 10 ммоль/л) при температуре 26 °С в течение 28 сут.

Рост *L. edodes* характеризовали по накоплению сухой биомассы. Мицелий фильтровали через предварительно взвешенные на аналитических весах фильтры, высушивали до постоянной массы и вновь взвешивали. Сравнивали прирост биомассы (по сравнению с 3-часовыми образцами культуры на данной среде) в контрольном и опытных вариантах.

При исследовании влияния индола на рост и биохимический отклик культуры индол вносили в виде растворов в смеси этанол : вода (1 : 1, v/v) в подвергнутую предварительному автоклавированию глюкозо-аспарагиновую среду в стерильных условиях непосредственно перед посевом для достижения исходной концентрации индола в питательной среде 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} и 10^{-1} г/л.

Индольные соединения определяли в жидких пробах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием стандартов чистых коммерческих препаратов индола, триптамина (Там), *L*-триптофана (Трп), индолил-3-ацетонитрила, индолил-3-ацетальдегида (ИААльд), индолил-3-ацетамида (ИААм), а также индолил-3-уксусной (ИУК), 5-гидроксииндолил-3-уксусной (5-ОН-ИУК), индолил-3-пировиноградной (ИПВК) и антраниловой кислот ("Sigma"). Для идентификации и количественного определения индольных соединений пробы культуральной жидкости (КЖ) отбирали в стерильных условиях в процессе роста культуры, фильтровали, используя фильтры фирмы "Millipore" (Ирландия) типа 0.22 мкм GVPP (торговой марки "Durapore® membrane filters"), и анализировали на приборном комплексе "Millichrom" фирмы "Laboratori Pristroje" (Прага, Чехия). Эксперименты по распределительной обращенно-фазовой ВЭЖХ проводили на носителе с химически связанными гидрофобными остатками C_{18} (5 мкм). Использована колонка (150 × 4.6 мм) "Luna 5μ C18(2)" ("Phenomenex", США), снабженная предколонкой (типа Security Guard) той же марки. Элюентом служила смесь метанол - вода (36 : 64 либо 50 : 50, v/v). Использовали детектор УФ-поглощения, работающий в диапазоне длин волн 250-300 нм. Объем пробы 20 мкл, давление 12 МПа.

Исследование ростовых характеристик гриба показало, что индол не оказывал положительного влияния на накопление биомассы *L. edodes*, вызывая заметное снижение сухой мицелиальной массы по сравнению с контролем (до 34 % на среде с 100 мг/л индола через 17 сут культивирования) и сильно замедляя рост культуры.

Состав КЖ *L. edodes* F-249, выращенной на изначально не содержащей добавок глюкозо-аспарагиновой среде, изучили методом ВЭЖХ с целью определить наличие и количественное содержание в ней

индольных соединений, вовлекающихся по данным литературы в процесс биосинтеза фитогормона ИУК микроорганизмами.

Изученный штамм *L. edodes* синтезирует аминокислоту Трп. На среде, изначально не содержащей этого вещества, концентрации внеклеточного Трп колебались в пределах от 13.8 мг/л на 7-е сут до 23.9 мг/л на 21-е. При этом снижение концентрации наблюдалось на 7-е и 14-е сут.

Было выявлено, что гриб выделяет ИУК в среду. В контрольном опыте наибольшая концентрация этой кислоты - 7.43 мг/л - наблюдалась на 21-е сут. Также в КЖ были обнаружены ТАм и ИААм. Содержание этих веществ оставалось на одном, достаточно стабильном, уровне на протяжении всего времени культивирования и колебалось в пределах 3.4-4.23 мг/л для ТАм и 2.27-3.7 мг/л для ИААм. ИПВК появилась на 14-е сут, а к 21-м сут ее концентрация достигла 7.7 мг/л.

Индол в КЖ отсутствовал, что подтвердило наши предположения о ксенобиотической природе этого соединения в отношении шиитаке.

При изучении роста гриба на средах с добавками индола оказалось, что индол не детектируется ни в одной из проб КЖ. Можно предположить, что *L. edodes* F-249 трансформирует индол для нейтрализации его отрицательного воздействия, подтверждаемого вышеописанными исследованиями ростовых характеристик гриба.

Среды с добавлением индола характеризовались достаточно высокими значениями концентрации ИУК (до 9.0 мг/л) на 14-21-е сут культивирования, причем количество образовавшейся ИУК мало зависело от исходной концентрации индола. Исключение составила среда со 100 мг/л индола, где на 21-е сут уровень ИУК снизился, сопровождаясь резким увеличением концентрации ИПВК. В целом имеется тенденция стимулирования индолом продукции ИПВК, наибольшая концентрация которой наблюдалась в случае 0.1 и 100 мг/л экзогенного индола - соответственно в 1.5 и 2.2 раза выше, чем в контроле, при возрасте культуры 21 сут.

Биосинтез 5-ОН-ИУК усиливался под влиянием индола только в начальный период культивирования (3сут), превышая контрольные значения на 10-30 % при уровне добавки не выше 10 мг/л. На средах с индолом наблюдалось снижение уровня ТАм, Трп, отсутствие ИААм и 5-ОН-ИУК на 7-е - 10-е сут (в отличие от контроля).

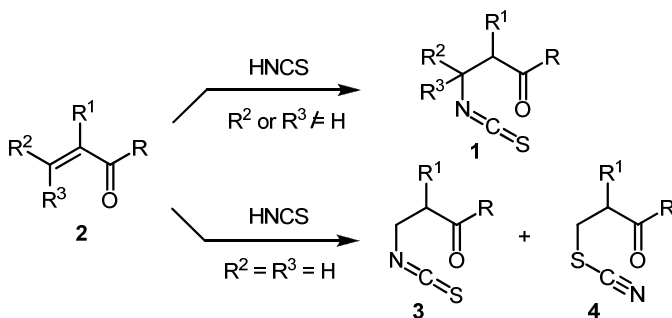
Таким образом, в настоящей работе высказано и подтверждено предположение о стресс-индуцирующей роли индола в отношении культуры шиитаке, охарактеризована группа внеклеточных индольных метаболитов гриба, выявлена проблема перспективного изучения роли ИПВК в развитии последствий абиотического стресса.

НОВЫЙ РЕГИОСЕЛЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ β-ИЗОТИОЦИАНАТОКЕТОНОВ

Демьяченко Е. А., Фесенко А. А., Малина Е. В., Шуталев А. Д.

Московская государственная академия тонкой химической технологии
119571, г. Москва, проспект Вернадского, 86
E-mail: ale58dem@yandex.ru

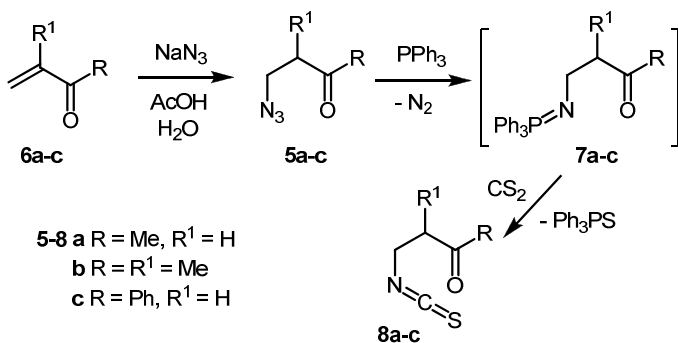
β-Изоthиоцианатоальдегиды и β-изоthиоцианатокетоны **1**, получение которых впервые было описано в 1946 году, в настоящее время являются многоцелевыми исходными веществами в синтезе большого разнообразия азотсодержащих ациклических и гетероциклических соединений. Основной метод получения изоthиоцианатов **1** заключается в присоединении тиоциановой кислоты к кратным связям α,β-непрелделных карбонильных соединений **2**.



Одним из существенных недостатков этого синтеза является невозможность его селективного проведения при использовании в качестве исходных соединений β-незамещенных α,β-непрелделных альдегидов и кетонов (**2** R² = R³ = H). В этом случае помимо изоthиоцианатов **3** в значительных количествах (до 50 %) образуются соответствующие β-тиоцианатокарбонильные соединения **4**. Следует отметить, что вследствие близких физических свойств β-изоthиоцианато- и β-тиоцианатокарбонильных соединений их разделение представляет сложную задачу. Это обстоятельство в значительной мере снижает препаративную ценность использования β-незамещенных β-изоthиоцианатоальдегидов и -кетонов в органическом синтезе.

Мы предположили, что α,β -непредельные альдегиды и кетоны могут быть селективно превращены в соответствующие β -изотиоцианатокарбонильные соединения через стадию образования легкодоступных β -азидокарбонильных соединений с последующей трансформацией азидогруппы в изотиоцианатную группу в условиях реакции Штаудингера. В настоящем сообщении излагаются результаты проделанной нами работы по направленному синтезу β -незамещенных β -изотиоцианатокетонов с использованием указанной выше стратегии. Эффективность синтеза демонстрируется в настоящей работе также превращением полученных изотиоцианатов в ранее труднодоступные β -незамещенные 4-гидроксигексагидропиримидин-2-тионы.

В качестве исходных соединений мы использовали β -азидокетоны **5a-c**, которые были синтезированы с выходами 62–88 % реакцией винилметилкетона (**6a**), изопропенилметилкетона (**6b**) и винилфенилкетона (**6c**) с азидом натрия в водной уксусной кислоте при комнатной температуре. Азиды **5a-c** были выделены из реакционных смесей в виде желтоватых масел экстракцией диэтиловым эфиром с последующей нейтрализацией эфирных растворов водным раствором карбоната натрия, сушкой и удалением растворителя в вакууме. Согласно данным ^1H ЯМР спектроскопии полученные соединения имели высокую степень чистоты (> 95%) и поэтому были использованы без очистки на следующей стадии.

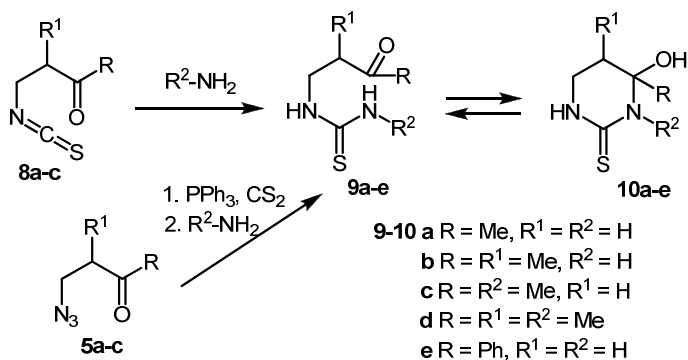


Первоначально метод превращения азидогруппы соединений **5a-c** в изотиоцианатную группу реакцией Штаудингера был изучен нами на примере азида **5a**. Это соединение обрабатывали эквивалентным количеством трифенилфосфина в сухом ТГФ при 20 °С. При этом с выделением азота проходило образование иминофосфорана **7a**, который

после добавления к реакционной смеси сероуглерода превращался в целевой изотиоцианатокетон **8a**. Более удобной являлась методика, согласно которой раствор соединения **5a** в смеси ТГФ – сероуглерод обрабатывали трифенилфосфином при комнатной температуре в течение нескольких часов. Выход соединения **8a** увеличивается, если после окончания выделения азота смесь кипятить в течение 1–1.5 ч. В оптимальных условиях (ТГФ, 20 °С, 1.5 ч, далее кипячение, 1 ч) выход маслообразного соединения **8a** из азидо **5a** после перегонки в вакууме составлял 53 %. По аналогичной методике из азидокетона **5b** с выходом 82 % был получен маслообразный изотиоцианат **8b**, а из азидокетона **5c** с выходом 52 % был синтезирован кристаллический изотиоцианат **8c**.

Следует отметить, что разработанный нами метод позволяет получать β-изотиоцианатокетоны без примеси изомерных β-тиоцианатокетонов, что является его преимуществом перед литературным способом.

Полученные изотиоцианаты **8a-c** были далее использованы в синтезе ранее труднодоступных 6-незамещенных 4-гидроксигексагидропиримидин-2-тионов.



Нами показано, что соединения **8a-c** легко реагируют с аммиаком или метиламином в ацетонитриле (20 °С, 1.5 ч), в результате чего с высокими выходами образуются соответствующие 4-гидроксигексагидропиримидин-2-тионы **10a-e**. Эти соединения были синтезированы также непосредственно из азидокетонов **5a-c** реакцией последних с трифенилфосфином и сероуглеродом с последующей обработкой образующихся изотиоцианатокетонов **8a-c** без их выделения аммиаком или метиламином.

**ВАРИАЦИИ РОСТОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК БАЗИДИОМИЦЕТА
LENTINULA EDODES
В ПРИСУТСТВИИ ГЕРБИЦИДА “РАУНДАП” И ГЛИФОСАТА**

**Серяпин В.О.¹, Цивилева О.М.², Учаева И.М.³,
Чернышова М.П.², Панкратов А.Н.¹, Никитина В.Е.²**

¹Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН
410049, г. Саратов, проспект Энтузиастов, 13

³Саратовский государственный технический университет
410065, г. Саратов, ул. Политехническая, 77
E-mail: VSeryapin@gmail.com

Синтетические фосфорорганические соединения - продукты многотоннажных химических производств, имеющие разнообразные области практического применения.

Гербицид "Раундап" широко используется в сельском, лесном и водном хозяйстве. Молекула активного компонента "Раундапа" - глифосата (N-фосфометилглицина) - содержит связи С-Р и С-N, которые могут быть расщеплены ферментативными системами микроорганизмов и растений. Кроме мажорного действующего начала, представленного в виде изопропиламинной соли глифосата (360 г/л), коммерческий препарат содержит поверхностно-активное вещество (180 г/л) и ряд других компонентов, вызывающих долгосрочные неблагоприятные экологические последствия, особенно для водных организмов. В отношении здоровья человека отрицательные эффекты этого гербицида выражаются в раздражающем воздействии на глаза и кожные покровы; развитии пневмонии, желудочно-кишечных, сердечно-сосудистых и других видов недомогания разной степени тяжести, особенно при ненамеренном несоблюдении правил применения препарата [1].

Для разложения фосфонатов наряду с растениями и бактериями предположительно можно использовать грибы, которые обладают мощным ферментативным аппаратом, позволяющим представителям этого царства живых организмов трансформировать устойчивые соединения в биодоступные формы. Однако в литературе имеются весьма ограниченные данные о влиянии глифосата лишь на плесневые грибы в лесной почве и подстилке [2]. Важно изучение биопотенциала

таких высших грибов, как *Lentinula edodes* (шиитакe), при выращивании в присутствии указанных фосфонатов, поскольку этот ксилотрофный базидиомицет сочетает активную ферментативную систему с доступностью культивирования в искусственных условиях и набором ценных качеств биотехнологического плана.

Влияние коммерческих препаратов глифосат и “Раундап” на ростовые показатели *L. edodes*, штамм F-249, в настоящей работе изучали, характеризуя накопление сухой массы мицелия гриба на жидких средах либо геометрический размер колоний гриба на плотных (агаризованных) средах в условиях присутствия указанных компонентов фосфонатной природы в составе питательного субстрата. Контрольные эксперименты проводили в отсутствие фосфонатных добавок.

При глубинном (жидкофазном) культивировании *L. edodes* использовали синтетические среды с источником углерода - *D*-глюкозой (концентрация 300 ммоль/л по углероду), источником азота - *L*-аспарагином (20 ммоль/л по азоту). В полученные жидкие и расплавленные агаризованные среды перед засевом культуры добавляли глифосат и “Раундап” для достижения концентрации фосфонатов в пересчете на глифосат $1.0 \cdot 10^{-6}$, $1.0 \cdot 10^{-5}$, $1.0 \cdot 10^{-4}$, $1.0 \cdot 10^{-3}$, $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Зависимость увеличения биомассы от концентрации глифосата и “Раундапа” при различном времени глубинного культивирования (рис.) свидетельствует об устойчивой тенденции роста шиитакe даже в присутствии фосфонатных ксенобиотиков в высокой с физиологической точки зрения концентрации. Так, величины абсолютного прироста сухой массы мицелия по отношению к “контролю” в единичных случаях близки к нулю, а кривые роста (рис., а) и значения в точках диаграмм (рис., б) в общем случае располагаются выше оси абсцисс.

При сравнении данных прироста биомассы под воздействием гербицида “Раундап” и индивидуального глифосата можно сделать вывод о том, что “Раундап” вызывает усиленный рост мицелия гриба. Наибольший прирост биомассы наблюдался на 7-е, 14-е, 21-е сутки. В случае глифосата наилучшие условия роста достигаются в диапазоне значений концентрации от $1.0 \cdot 10^{-5}$ до $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, для “Раундапа” - при $1.0 \cdot 10^{-5}$ и $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. В течение 2-й и 3-й недель выращивания в присутствии “Раундапа” биомасса гриба практически в два раза больше, чем в опытах с глифосатом. Изучаемые ростовые характеристики в присутствии “Раундапа” при начальных и средних возрастах культуры соизмеримы с контрольными. После 21 сут происходит, по-видимому, адаптация культуры к изменившимся условиям выращивания, отчасти и биодegradация гербицида, сопровождающиеся увеличением биомассы.

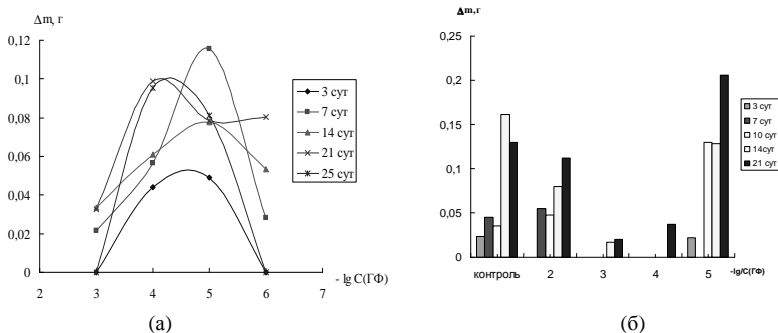


Рис. Зависимость прироста биомассы *Lentinula edodes* от отрицательного логарифма молярной концентрации при различном времени выращивания в присутствии: а) глифосата; б) “Раундапа”

Определена скорость роста мицелия *L. edodes* при его культивировании в течение 19 суток в присутствии “Раундапа” на агаризованных средах. Концентрация действующего вещества в пересчете на глифосат составляла $1.0 \cdot 10^{-5}$, $1.0 \cdot 10^{-4}$, $1.0 \cdot 10^{-3}$, $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Наибольшие величины отношения диаметра колоний гриба к возрасту культуры наблюдались в отсутствие добавки и составляли 8.0 мм/сут при 6 сут выращивания. В диапазоне значений концентрации глифосата от $1.0 \cdot 10^{-5}$ до $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л колонии *L. edodes* растут со скоростью 4.3-6.5 мм/сут, близкой к контрольным величинам. Отрицательным эффектом в отношении развития вегетативного мицелия *L. edodes* явно обладала добавка “Раундапа” с концентрацией в пересчете на глифосат $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. После двух суток выращивания наблюдается резкое снижение скорости роста колоний от 3.9 до 0.65 мм/сут при полном прекращении видимого мицелиального роста на 12-е сутки. Концентрация ксенобиотика выше $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л в питательной среде приводит к торможению роста *L. edodes* вследствие нарушения обменных процессов.

Таким образом, эффективность накопления биомассы культурой гриба шиитаке на фосфонатсодержащих субстратах, являясь необходимым условием потенциальной эффективности биodeградации глифосата, зависит от наличия минорных компонентов его смеси в составе коммерческого препарата для практического применения, от агрегатного состояния среды выращивания, от продолжительности культивирования.

Литература

1. Монсанта Европа С.А. Санитарно-гигиеническая ведомость. Roundup. Version 7.1. Effective date 08.02.2010. 12 с.
2. Stratton G.W., Stewart K.E. Glyphosate Effects on Microbial Biomass in a Coniferous Forest Soil // Environ. Toxicol. and Water Quality. 1992. Vol. 7, № 3. P. 223-236.

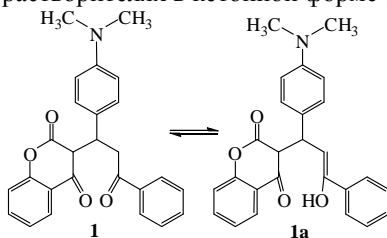
ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-(1-(4-ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛ)-3-ГИДРОКСИ-3-ФЕНИЛАЛЛИЛ)-3Н-ХРОМЕН-2,4-ДИОНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ БРОМА В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

**Платонова А.Г., Кумаргалиева Д.Н, Мажукина О.А.,
Колесникова С.С., Федотова О.В.**

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

Известно, что сложнопостроенные полиоксосоединения, включающие в свой состав хроменоновый фрагмент, имеют высокую фармакологическую активность. В частности, 3-замещенные-4-гидрокси-2Н-хромен-2-оны и их аналоги проявляют высокую антикоагулянтную активность, могут использоваться в качестве антиоксидантов, антимикробных и противоопухолевых препаратов. В ряду растительных и синтетических аналогов обнаружены весьма перспективные противовирусные (анти-ВИЧ) хромоны. Функционализация их путем введения галогена придает им новые свойства и позволяет переходить к практически важным соединениям. В связи с вышесказанным нами впервые проведено бромирование в различных средах 3-(1-(4-диметиламинофенил)-3-гидрокси-3-фенилаллил)-3Н-хромен-2,4-диона (**1**).

Установлено, что его поведение в реакциях с бромом зависит от природы используемого растворителя, определяющегося проявлением кето-енольной таутомерии для субстрата **1**, что подтверждается спектрально. Запись УФ-спектров проведена в растворителях различной полярности (хлороформе, этаноле, пропаноле-2 и тетрахлорметане) (Рис. 1,2). Расчет соотношения таутомеров проводился в программном пакете MILCA. Установлено, что пропанонилхромен-2-он (**1**), включающий диметиламинофенильный заместитель стабилизируется во всех рассмотренных растворителях в кетонной форме (Табл. 1).



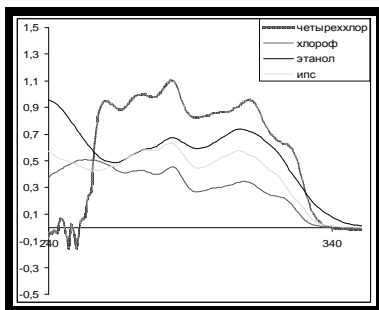


Рис. 1. УФ спектр смеси таутомерных форм кетонной и енольной форм соединения **1**

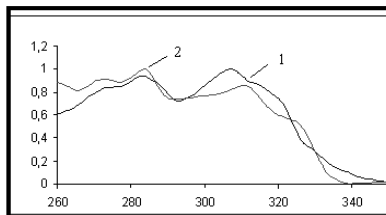
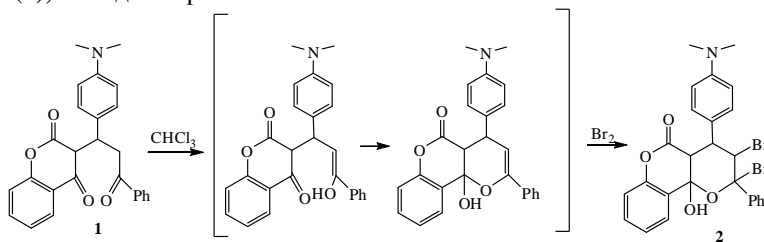


Рис. 2. Усредненный УФ спектр соединения **1**

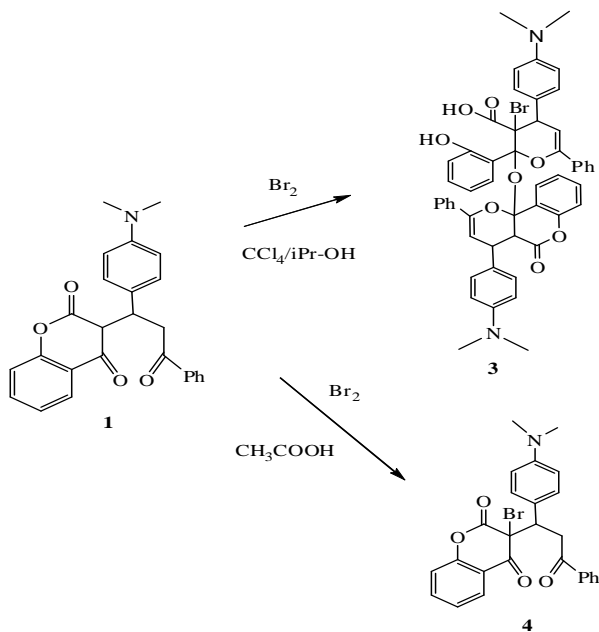
Таблица 2. Соотношение кетонной и енольной форм субстрата **1**

№ соединения	этанол		пропанол-2		хлороформ		тетрахлорметан	
	кетон	енол	кетон	енол	кетон	енол	кетон	енол
1	78	22	73	27	70	30	52	48

Показано, что при бромировании субстрата **1** в хлороформе гетероциклизация останавливается на полукетализации и образовании дибромзамещенного продукта 2,3-дибром-4-(4-(диметиламино)фенил)-10b-гидрокси-2-фенил-2,3,4,4a-тетрагидропирано[3,2-с]хромен-5(10H)-она (**2**), выход которого составил 46 %.



В ИК спектре соединения **2** имеется широкая полоса поглощения гидроксильной группы в области $3400 - 3250 \text{ см}^{-1}$, полоса поглощения лактонного карбонила проявляется в области 1705 см^{-1} , связи C-Br при 653 и 668 см^{-1} . В ЯМР ^1H спектре данного соединения имеется сигнал протона гидроксильной группы при 2.54 м.д.. Триплет и два дублета метиновых протонов при C_3 , C_4 , C_5 атомах тетрагидропиранового фрагмента проявляются при 4.18 м.д., 4.56 м.д. и 5.27 м.д. соответственно, мультиплет ароматических протонов в интервале 7.85 - 7.12 м.д., протоны диметиламиногруппы заместителя - при 2.69 м.д.



Отличительной особенностью поведения субстрата **1** в смеси растворителей (четырёххлористого углерода и пропан-2-ола (1:3)) является димеризация, сопровождающаяся дегидратацией и образованием С-О-С связи между его циклическими формами. Наряду с этим имеет место раскрытие лактонного фрагмента, вероятно, за счет слабо основного характера заместителя – диметиламинной группы, что подтверждается наличием в ЯМР ^1H спектре сигналов фенольной и кислотной гидроксильных функций при 7.27 м.д. и 11.08 м.д. соответственно.

При бромировании 3-(1-(4-(диметиламино)фенил)-3-оксо-3-фенилпропил)хроман-2,4-диона (**1**) в уксусной кислоте выделен 3-бром-3-(1-(4-(диметиламино)фенил)-3-оксо-3-фенилпропил)хроман-2,4-дион (**4**) - как продукт электрофильного замещения подвижного атома водорода в α -положении к электроноакцепторным карбонильным группам лактонного и кетонного типов.

Таким образом, впервые показана возможность образования ангулярных (поли)гетеросистем различного типа, сопровождающаяся функционализацией 3-замещенных хромен-2-оновых и пиранохиоменовых систем.

Секция 3
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
И ХИМИЧЕСКАЯ ЭКОЛОГИЯ

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ ПОДВИЖНЫХ ФАЗАХ

Барышева С.В.¹ Сорокина О.Н.,² Прозапас О.Н.,³ Сумина Е.Г.³

¹Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского
Государственного технического университета
413100, г. Энгельс пл. Свободы, 17

²Саратовский государственный аграрный университет им Н.И. Вавилова
410012, г. Саратов, пл. Театральная, 1

³Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: BaryshevaSV@mail.ru

Известно, что основными действующими веществами многих лекарственных растений являются полифенольные соединения, которые обладают широким спектром биологической активности, включая антиоксидантную, антиканцерогенную, капилляроукрепляющую и др. [1]. В связи с этим актуальным является определение этих веществ в различных растительных объектах. Целью данной работы явилось изучение хроматографического поведения некоторых полифенольных соединений (кверцетина и его гликозидного производного – рутина) методами колоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и планарной жидкостной тонкослойной хроматографии (ТСХ) в водно-органических и мицеллярных подвижных фазах.

В качестве неподвижных фаз (НФ) варианте ТСХ апробированы полярные (Сорбфил), слабополярные (Полиамид) и неполярные (RP-18) сорбенты. Проявление хроматографических зон в ТСХ осуществляли опрыскиванием 5%-м раствором хлорида алюминия или выдерживанием пластин в атмосфере аммиака. Идентификацию флавоноидов в объектах растительного происхождения проводили путем сравнения значений подвижности (R_f) их хроматографических зон с величинами подвижностей стандартных образцов. В варианте ВЭЖХ хроматографирование проводили на хроматографе «Стайер UV/VIS», (фирма «Аквилон»), со спектрофотометрическим детектором при 254 нм с использованием колонок, заполненных неполярным сорбентом (C_{18}). С целью выбора оптимальных условий элюирования в качестве водно-органических подвижных фаз (ПФ) апробированы системы этилацетат:вода, ацетонитрил:вода, пропанол-2:вода, в различных соотношения. Мицеллярные ПФ готовили на основе водных

растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) (додецилсульфата натрия, ДДС, (аПАВ), бромида цетилтриметиламмония, ЦТА, (кПАВ), тритона X-100, TX-100 (нПАВ)).

Методом ТСХ установлено, что для разделения исследуемых флавоноидов наиболее подходящим сорбентом являются пластины RP-18, поскольку на них наблюдается оптимальная подвижность и компактность хроматографических зон, что подтверждено расчетом параметров эффективности и селективности (значений числа теоретических тарелок и высоты эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ)). В результате изучения влияния органического растворителя на подвижность сорбатов методами ТСХ и ВЭЖХ установлено, что оптимальной водно-органической ПФ в обращено-фазовом варианте является для – пропанол-2 – вода (3:7). Исследована зависимость подвижность ФЛ от природы (ацетатно-аммиачный, фосфатный, уротропиновый) и рН (интервал рН 4-7) буферных растворов. Установлено, что наиболее стабильные результаты наблюдаются в ПФ, содержащей уротропиновый буферный раствор рН=6,5. В дальнейшем выбранные оптимальные ПФ модифицировали введением различных ПАВ в мицеллярных концентрациях за счет уменьшения количества токсичного органического растворителя. Установлено, что наиболее существенное влияние на подвижность ФЛ оказывает введение в ПФ ДДС. Сравнение хроматографического поведения ФЛ в водно-органических и мицеллярных ПФ показало, введение ДДС в ПФ приводит к улучшению параметров селективности и эффективности разделения (таблица 1).

Таблица 1
 Параметры удерживания, эффективности и селективности разделения кверцетина и рутина в водно-органических и мицеллярных ПФ

Вещество	t_r , мин	Δt_r , мин	$N \cdot 10^{-3}$	H, мм	R_s	Fas	α
ПФ: пропанол -2– вода (3:7)							
Кверцетин	9,5	5,0	15	0,009	13	0,66	8,2
Рутин	4,4		24	0,006		0,52	
ПФ: ДДС ($2 \cdot 10^{-2}$ М) в уротропиновом буферном растворе (рН=6,5) – пропанол-2 (7:3)							
Кверцетин	9,6	5,3	51	0,003	15	0,65	9,3
Рутин	4,3		44	0,002		0,50	

Как видно из таблицы 1 хроматографирование в мицеллярных ПФ более чем в 3 раза увеличивает число теоретических тарелок для кверцетина и в 2 раза для рутина по сравнению с водно-органическими элюентами. Значения ВЭТТ изменяются аналогичным образом. Также можно отметить некоторое улучшение разрешения и селективности в ПФ в присутствии ДДС. Исследовано хроматографическое поведение ФЛ методом ВЭЖХ при варьировании концентрации ДДС, результаты

расчета параметров эффективности и селективности представлены в таблице 2.

Таблица 2

Хроматографические параметры удерживания кверцетина и рутина в мицеллярных ПФ

Сдс, 10^2 моль /л	t_r , мин		Δt_r мин	$N \cdot 10^{-3}$		H, мм		R _s	α
	Квер- цетин	рутин		Квер- цетин	рутин	Квер- цетин	рутин		
1,5	9,3	4,4	4,9	35	42	0,0042	0,0035	9,9	8,7
2,0	9,6	4,5	5,2	51	44	0,0029	0,0034	15	9,3
2,5	9,3	4,4	4,9	69	95	0,0021	0,0015	15	8,9
3,0	9,3	4,4	4,9	108	37	0,0014	0,0004	17	9,1
3,5	9,3	4,5	4,9	108	37	0,0014	0,0004	17	9,1

Исследование влияния концентрации ДДС в мицеллярной ПФ показало, что с увеличением этой характеристики времена удерживания и Δt_r кверцетина и рутина меняются незначительно (в пределах погрешности). Более существенно изменяется эффективность разделения (N), которая возрастает в интервале изменения Сдс, 10^2 моль/л от 1,5 до 3,5 более чем в 3 раза. Величина разрешения R_s возрастает практически в 2 раза, а величина α существенно не меняется.

На основании полученных результатов разработаны ТСХ- и ВЭЖХ-методики определения рутина и кверцетина в водно-спиртовых извлечениях из лекарственных препаратов («Аскорутин»), фитопрепаратов (люцерна, календула, цветки боярышника, эхинацея), а также ягод (смородина, черника), фруктов (апельсин, мандарин, яблоко) и овощей (свекла, петрушка). Относительное стандартное отклонение S_r для всех перечисленных объектов находится в интервале 0,010-0,012.

Литература

1. Корулькин Д.Ю. Природные флавоноиды / Д. Ю. Корулькин, Ж. А. Абилов, Р.А. Музычкина, Г. А. Толстикова – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео». 2007. 232 с.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ПЛЁНОЧНЫХ ИОН-СЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА МЕСТНЫЕ АНЕСТЕТИКИ И ВИТАМИН В₆

Кузина Е.Ф., Варыгина О.В, Чернова Р.К.

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

В анализе и исследовании органических соединений в настоящее время прочное место заняли ион-селективные электроды, позволяющие быстро и точно определять концентрацию многих ионов и соединений неонного характера. Они перспективны для решения задач функционального анализа (определение карбоксильных, аминных, амидных и других групп) в низко- и высокомолекулярных соединениях, определения содержания многих биологически активных веществ (антибиотиков, витаминов, местных анестетиков и др.), в биологических жидкостях, промышленных объектах. Для определения органических соединений применяют твёрдофазные мембранные ион-селективные электроды, чувствительные к различным катионам и анионам; электроды на основе жидких ионообменников, содержащие ионные ассоциаты; электроды на основе комплексов «гость-хозяин» (краун-эфиры, каликс-арены, протонированные амины и др.) В последнее время получили распространение ферментные и модифицированные электроды.

Целью настоящей работы явилась сравнительная оценка электроаналитических характеристик полученных ион-селективных электродов на местные анестетики (новокаин и лидокаин), а также витамин В₆ и практическое применение их в анализе некоторых фармацевтических препаратов и биологических жидкостей.

В работе использовали фармацевтические препараты: витамин В₆(2%), лидокаин(2%), новокаин(5%).

В качестве электродно-активных соединений применяли ионные ассоциаты. Ионные ассоциаты на основе лидокаин-тетрафенилборат, новокаин-тетрафенилборат получали при смешении 10^{-2} М водных растворов лидокаина, новокаина и тетрафенилбората натрия соответственно. Ионный ассоциат на основе пиридоксин-тетрафенилборат - при смешении $2 \cdot 10^{-2}$ М раствора пиридоксина гидрохлорида и 10^{-2} М раствора тетрафенилбората натрия. Полученные

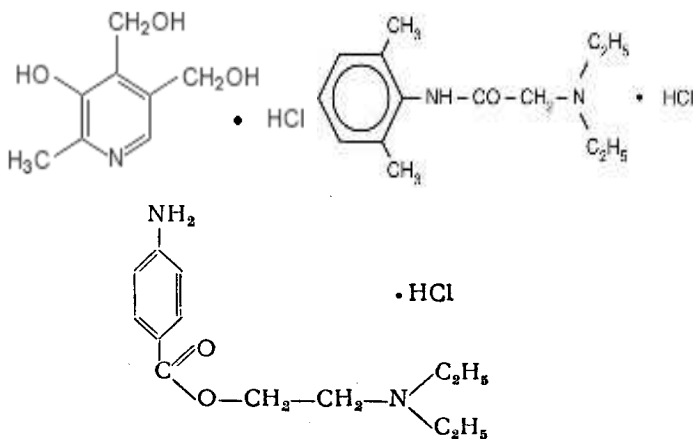
осадки отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали дистиллированной водой и доводили до воздушно-сухого состояния при температуре 20°C. В результате получался мелкодисперсный белый порошок.

В качестве инертной матрицы использовали поливинилхлорид (ч.д.а), в качестве растворителя применялся циклогексанон (ч.д.а), растворителем пластификатором в данном случае служил дибутилфталат (ч.д.а).

Электродные свойства мембран изучали, измеряя э.д.с. иономером U-160. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ. Схема э.д.с. цепи приведена ниже:

Ag, AgCl, KCl_{нас}/исслед.раствор/мембрана/внутр.раствор/AgCl,Ag

Соотношение поливинилхлорид : дибутилфталат 1:3. Перед началом работы предварительно проводилось кондиционирование электродов в свежеприготовленных водных растворах (10⁻³ М) соответствующих лекарственных препаратов в течение суток. Внутренний раствор представлял собой смесь водных растворов 10⁻³ М определяемого лекарственного препарата и 10⁻¹ М - хлорида натрия в соотношении 1:1.



пиридоксина гидрохлорид, лидокаина гидрохлорид, новокаина гидрохлорид

Плѐночные электроды получали согласно [1].

Нами определены основные параметры функционирования электродов: интервал линейности электродной функции, время установления стационарного потенциала, дрейф потенциала, селективность по отношению к сопутствующим ионам, интервал pH, в

котором работают электроды, срок службы полученных ион-селективных электродов.(табл 1)

Таблица 1.

Некоторые параметры функционирования полученных плёночных ион-селективных электродов с жидкостным заполнением.

Электродноактивное соединение	$E=f(-lgc)$ моль/л	Рабочий интервал рН	Время отклика ,сек	Угловой коэффициент мВ/рС
Пиридоксин-ТФБ	$10^{-3}-10^{-2}$	2-5	70-90	42 ± 2
Лидокаин-ТФБ	$10^{-5}-10^{-2}$	2-7	60-80	48 ± 2
Новокаин-ТФб	$10^{-5}-10^{-2}$	5-7	90-110	45 ± 2

Дрейф потенциала ион-селективных электродов при концентрации 10^{-3} М для ассоциатов пиридоксин-тетрафенилборат, лидокаин-тетрафенилборат и новокаин-тетрафенилборат составлял соответственно $89 \pm 4,8$ мВ , $107,8 \pm 3,6$ мВ и $112,8 \pm 3,2$ мВ. Нами был определён срок службы электродов на лидокаин и новокаин, который составлял около 1,5 месяца, на витамин В₆ - около двух недель. Как следует из таблицы 1, рабочей областью ион-селективных электродов является кислая и нейтральная среда. Время установления стационарного потенциала составляет 70-90 секунд для витамина В₆, 60-80 секунд - для лидокаина, 90-110 секунд - для новокаина. С повышением концентрации лекарственного препарата время установления стационарного потенциала уменьшается.

Установлены области линейной зависимости электродных потенциалов от концентрации исследуемых соединений: для витамина В₆ (а) составляет $10^{-3}-10^{-2}$ моль/л(в), для лидокаина(б) - $10^{-5}-10^{-2}$ моль/л и новокаина (а) - $10^{-5}-10^{-2}$ моль/л. (рис 1).

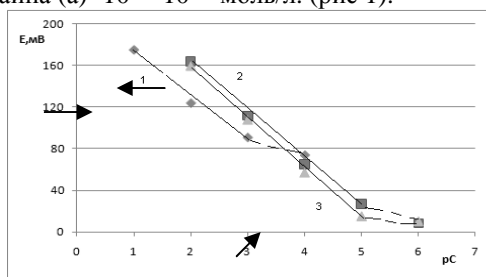


Рис.1. Зависимость E-рС для 1-пиридоксина, 2-новокаина, 3-лидокаина.

Полученные нами электроды на лидокаин были применены для оценки фармакокинетического параметра-скорости всасывания лидокаина при использовании в стоматологии анестезирующего геля «Лидоксор». Для этой цели в подготовленную для стоматологических процедур ротовую полость на участок десны наносили определённое количество анестезирующего геля, который находился на десне заданное время (от 1 до 25 минут). Затем гель тщательно ополаскивали дисиллированной водой в несколько приёмов, и вместе с жидкостью ротовой полости помещали в мерную колбу вместимостью 50 мл. Полученный раствор перемешивали, фильтровали через вату. В фильтрате определяли содержание лидокаина. Данные приведены на рис. 2. Контроль всасывания проводился через 1, 3, 7, 15, 22, 25 минут. Как видно из рисунка 2 время всасывания лидокаина за 7 минут составляет 24,4 %, за 25 минут-38%. Снижение чувствительности слизистой ротовой полости наблюдалось уже через 2 минуты. Онемение десны длилось в течение 15 минут. За это время происходило всасывание до 32% вводимого лидокаина.

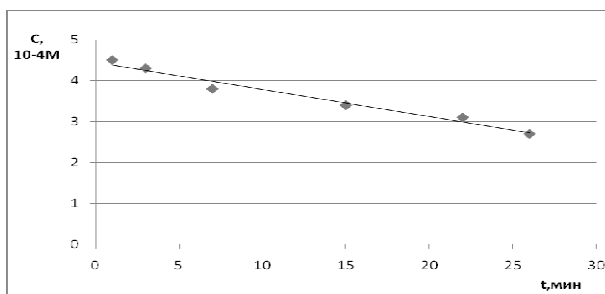


Рис.2. Зависимость количества всасывания лидокаина от времени удерживания геля в ротовой полости

Местные анестетики часто используют в смеси с антибиотиками при введении внутримышечно для обезболивания инъекций. В связи с этим, для определения лидокаина и новокаина в смеси с антибиотиками предварительно были оценены коэффициенты их потенциометрической селективности по отношению к цефтриаксону и цефазолину методом бионных потенциалов. Для этого снимали электродную функцию основного иона, а затем мешающего. Строили зависимости E-pC, рассчитывали и оценивали коэффициенты потенциометрической селективности K_a/v . Полученные значения K_a/v составляли : Клід/нов=0,53; Клід/VB6=0,01; Клід/цефтр,цефаз<<10⁻⁵. Было установлено, что наличие антибиотиков в смеси не мешает определению анестетиков. Поэтому, полученный ион-селективный электрод на лидокаин был применён нами для прямого

потенциометрического определения лидокаина в смеси с антибиотиками (цефазолин, цефтриаксон) в инъекционных растворах (табл.2).

Таблица 2

Результаты определения лидокаина в смеси с антибиотиками
 $S_{\text{нов.}} = S_{\text{цефаз}} = S_{\text{цефтриакс}} = 10 - 3 M (n=3, P=0,95)$.

Введено мг/25мл лидокаин+антибиотик	Найдено мг/25мл лидокаина в смесях	S	Sr
лидокаин 7,2 + цефазолин 11,45	7,2 ±0,1	0,05	0,01
лидокаин 7,2 + цефтриаксон 16,54	7,1±0,3	0,15	0,02

Таким образом, в результате проведённой нами работы, получены ион-селективные электроды на лидокаин, новокаин, витамин В₆ и оценены их основные электроаналитические характеристики. Найден рабочий интервал рН, дрейф потенциала, определён срок службы изготовленных в ходе работы электродов. Установлены области линейной зависимости электродных потенциалов от концентрации исследуемых соединений (витамина В₆, лидокаина, новокаина). Разработана методика определения лидокаина в жидкости ротовой полости и инъекционных растворах. Изучена фармакокинетика всасывания лидокаина при использовании в стоматологии анестезирующего геля «Лидоксор».

Литература

1. Чернова Р.К., Баринаова О.В., Кулапина Е.Г., Матерова Е.А. твёрдоконтактные электроды для определения некоторых азотсодержащих лекарственных препаратов // Журн.аналит.химии. 1995, Т. 50, № 7, с.774-777.

ВЛИЯНИЕ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ (L) α -АМИНОКИСЛОТ НА ИХ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

Пысына М.В., Селифонова Е.И., Чернова Р.К.

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

Электрофорез является одним из самых современных, «мягких», точных и доступных методов разделения смесей макромолекул биологической природы.

Зональный электрофорез в поддерживающей среде, применительно к задаче разработки электрофоретических тестов на аминокислоты, имеет ряд важных преимуществ: простота и дешевизна применяемого прибора, доступного для целей рутинной клинической диагностики; возможность одновременного анализа нескольких препаратов; лёгкость процедур визуализации и выявления биологически активных веществ непосредственно на электрофореграммах с последующим количественным (полуколичественным) определением выделенных веществ денситометрически, цветометрически или с помощью спектроскопии диффузного отражения; возможность проводить как низковольтный, так и высоковольтный электрофорез. Кроме того, зональный электрофорез легко адаптировать для макро- и микроопределений.

Учитывая поставленную в работе задачу-разработку простых и дешёвых электрофоретических тестов на (L) α -аминокислоты, нами были проведены систематические исследования, направленные на выявление возможности избирательного электрофоретического выделения отдельных аминокислот, их смесей на стандартной фильтровальной бумаге. Исследовались условия электрофоретического поведения отдельных α -аминокислот (состав буфера, время и условия электрофореза, кислотность среды, влияние различных модифицирующих добавок, температура высушивания электрофореграмм, условия и средства визуализации).

Исследовалось электрофоретическое поведение 20 α -аминокислот в различных средах: 30% CH_3COOH (pH=1,6); цитратно-фосфатных (pH=2,6; 5,6; 8,5) и фосфатно-щелочном (11,5) буферных растворах. Электрофорез проводился на полосках (3×30см) фильтровальной

бумаги (ГУ 6-09-1678-95, Россия), $U=360V$, $I=10-12mA$. Время электрофореза варьировалось от 1 до 2 часов. Бумажные полоски пропитывались соответствующим буферным раствором, избыток которого удалялся ватным тампоном. После окончания электрофореза бумажные полоски сушили в течение 10мин в сушильном шкафу ($t=80-100^{\circ}C$), и выделенные аминокислоты визуализировали опрыскиванием композицией на основе 0,2% -ного раствора нингидрина и цетилпиридиния хлорида, снова высушивали при той же температуре.

Результаты электрофоретического разделения катионов аминокислот представлены на Рис 1.

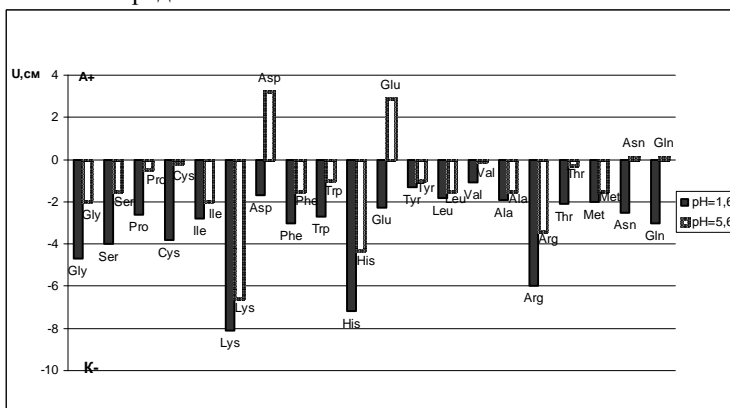


Рис 1. Электрофоретическая подвижность α -аминокислот в кислых средах ■ - 30% CH_3COOH (pH=1,6); □ - цитратно-фосфатный буферный раствор (pH= 5,6).

Как и следовало ожидать, все аминокислоты, находясь в катионной форме, двигались к катоду, однако обнаруживали разную подвижность. Наибольшая подвижность наблюдалась для группы основных аминокислот (гистидин, аргинин, лизин), которые, независимо от партии применения фильтровальной бумаги, времени электрофореза, концентрации и состава буферного электролита, отчётливо отделялись от остальных аминокислот.

При pH =5,6 резко отличные величины подвижностей наблюдались для аспарагиновой и глутаминовой кислот (Рис 1.), которые перемещались к аноду, что позволяет однозначно их идентифицировать в смеси остальных аминокислот. По-прежнему катионы лизина, гистидина и аргинина обнаружили наибольшую подвижность, перемещаясь к катоду. Повышение щелочности среды до pH =8,5

существенно изменяет картину электрофоретического поведения аминокислот (Рис.2).

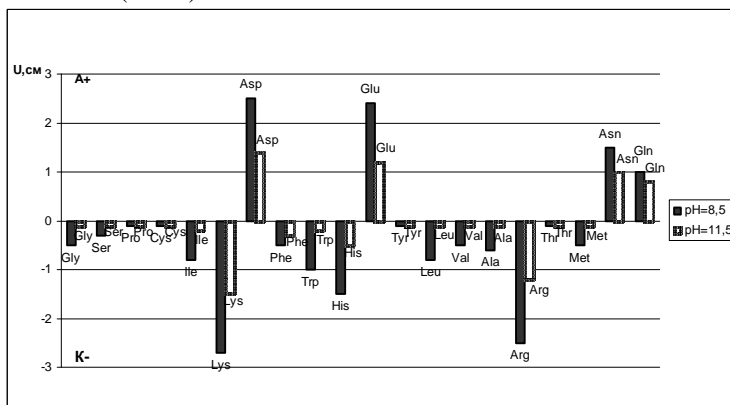


Рис 2. Электрофоретическая подвижность α -аминокислот в щелочных средах ■ - цитратно-фосфатный буферный раствор (pH-8,5); □ -фосфатно-щелочной буферный раствор (- pH- 11,5).

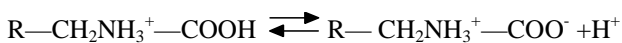
Как следует из рис. 2, резко снижается подвижность большинства аминокислот, находящихся при pH=8,5 в цвиттер-ионной форме.

Катионы лизина и аргинина также обнаружили наибольшую подвижность при движении к катоду, однако их подвижность понижена по сравнению с кислыми средами. Анионы аспарагиновой и глутаминовой кислот как и при pH=5,6 мигрируют к аноду, резко отделяясь от остальных аминокислот (Рис. 2). Аспарагин и глутамин также перемещаются к аноду. Электрофоретическое поведение аминокислот при pH=11,5 отличается от предыдущего случая ещё более слабой подвижностью ионов при сохранении аналогичной направленности перемещения.

Такое поведение аминокислот в процессе электрофореза определяется в первую очередь наличием ионизируемых групп в радикалах аминокислот. Химическая природа радикалов разнообразна: от атома водорода (глицин) до циклических соединений (тирозин, триптофан, фенилаланин, пролин).

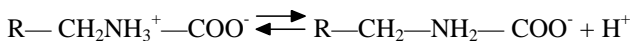
Радикалы аминокислот разных классов различаются по геометрии, размерам, полярности и характеру взаимодействия с растворителем. Радикалы определяют структурные и функциональные особенности аминокислот, а протолитические свойства также их электрофоретическое поведение.

Константы ионизации α -аминокислот исследовались многочисленными авторами на протяжении последних десятилетий. К настоящему времени Комиссией IUPAC обобщены и критически оценены имеющиеся данные в основном для водных растворов. Так ряд отчётов Комиссии IUPAC посвящены обзорам равновесий в растворах аминокислот с положительно заряженными радикалами [1]; глицина [2]; алифатических аминокислот с незаряженными полярными [3]; и неполярными радикалами [4]; ароматических аминокислот [5]; аминокислот с отрицательно заряженными радикалами [6]. Если в радикале нет ионизируемых групп, первая константа диссоциации соответствует диссоциации α -карбоксильной группы с образованием цвиттер-иона:



Вторая константа диссоциации относится к депротонированию атома азота

$-\text{NH}_3^+$ группы с образованием аниона

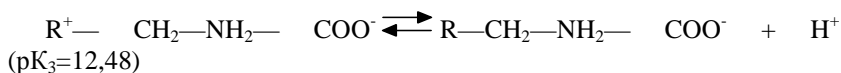
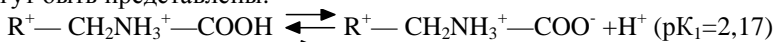


В случае пролина цвиттер-ион образуется при диссоциации γ - NH_2^+ группы.

Такой характер ионизации имеют аланин, аспарагин, лейцин, метионин, пролин, серин, треонин, фенилаланин.

Девять аминокислот содержат в радикалах ионизируемые группы: аргинин, гистидин, лизин-основные, тирозин-гидроксигруппу, триптофан-азот имидазольного кольца, цистеин-сульфгидрильную группу, глутамин- γ -аминогруппу, глутаминовая и аспарагиновая кислоты-вторые карбоксильные группы.

Аргинин имеет при δ -атоме углерода сильно основную гуанидиниевую группировку. Следовательно, процессы диссоциации могут быть представлены:



Отсюда следует, что для кислых сред характерна катионная форма аргинина; анионная форма имеет место лишь в сильно щелочных

средах. Ступени диссоциации лизина по α - и ε - протонированным аминогруппам перекрываются ($pK_1=8,95$ и $pK_2=10,5$). В случае гистидина диссоциация происходит сначала по карбоксильной группе, затем по имидазольной, и затем по α -аминогруппе. Аспарагиновая и глутаминовая кислоты после диссоциации карбоксильных групп, из которых первыми ионизируются группы при α -углеродном атоме, образуют дианионы в кислых средах, что их принципиально отличает от ионизированных форм других представителей α -аминокислот и определяет особенность их электрофоретического поведения (Рис.2).

Средние значения относительной подвижности и параметры эффективности разделения W , U , N исследованных аминокислот приведены в табл.1.

Таблица 1
Подвижность и параметры эффективности электрофоретического выделения α -аминокислот в зависимости от pH

п/п	Аминокислота	pH=5,6			
		U, cm	W, cm	$N \cdot 10^{-1}, \text{cm}$	H, cm
1	Глицин	1,8	1,5	2,3	0,078
2	Аланин	0,5	1,6	1,6	0,32
3	Серин	0,8	1,7	0,35	0,23
4	Пролин	0,6	0,9	0,71	0,084
5	Валин	0,7	1,0	0,78	0,21
6	Треонин	0,6	1,8	0,18	0,34
7	Цистеин	1,2	1,6	0,90	0,13
8	Изолейцин	1,1	1,5	0,86	0,13
9	Лейцин	1,0	1,4	0,81	0,12
10	Аспарагин	0,5	1,2	0,28	0,18
11	Аспарагиновая к-та	2,2	0,8	12	0,018
12	Глутамин	0,4	1,2	0,18	0,23
13	Лизин	3,3	0,9	22	0,015
14	Глутам.к-та	2,5	0,9	13	0,020
15	Метионин	0,6	0,8	0,90	0,067
16	Гистидин	4,5	0,7	66	0,0068
17	Фенилаланин	0,9	0,9	1,6	0,056
18	Аргинин	3,1	0,8	24	0,013
19	Тирозин	1,2	1,2	1,6	0,075
20	Триптофан	0,7	1,1	0,65	0,11

Как следует из табл. 1 и приведённых экспериментов, наиболее эффективно электрофоретическое отделение лизина из разных смесей аминокислот, не содержащих аргинин и гистидин; эффективно также отделение гистидина из смесей аминокислот, не содержащих аргинин и лизин. Аргинин чётко отделяется от смесей α -аминокислот, не

содержащих гистидин и лизин. Сделанные заключения проверены экспериментально (Таблица 2).

Таблица 2
 Параметры эффективности отделения разных концентраций лизина от смеси 8 аминокислот

№ п/п	C,M	U ₁ , см	W ₁ , см	N*10 ⁻¹	H, мм	U ₂ , см	W ₂ , см	F _s ^α
1	5*10 ⁻¹	4,2	3,3	2,6	0,162	0,3	1,6	13,22
2	1*10 ⁻¹	5,3	2,3	8,5	0,062	0,4	1,9	27,06
3	5*10 ⁻²	5,2	1,7	14	0,035	0,4	1,5	35,65
4	1*10 ⁻²	6,0	1,0	57	0,010	0,6	2,1	77,38
5	5*10 ⁻³	6,3	0,6	176	0,004	0,5	2,0	135,12

U₁, U₂ – подвижности лизина и смеси аминокислот соответственно

W₁, W₂ – ширина визуализированных зон лизина и смеси аминокислот

Rs – разрешение для двух выделенных зон

N – число теоретических тарелок

H – высота, эквивалентная теоретической тарелке.

Лизин в интервале указанных концентраций, электрофоретически хорошо отделяется от смеси: глицина, серина, пролина, цистеина, изолейцина, аспарагиновой кислоты, фенилаланина, триптофана.

Таким образом, зональный электрофорез на целлюлозной поддерживающей среде в найденных оптимальных условиях позволяет надёжно выделять основные (гистидин, аргинин, лизин) и кислые (аспарагиновая и глутаминовая кислоты) α-аминокислоты из многокомпонентных смесей, что лежит в основе создания электрофоретических тестов на соответствующие аминокислоты после визуализации выделенных зон.

Литература

1. Yamauchi O., Odani A. Stability constants of metal complexes of amino acids with charged side chains—Part I: Positively charged side chains //Pure&Appl.Chem. 1996. 68. 469.
2. Kiss T., Sovago I., Gergely A. Critical survey of the stability constants of complexes of glycine //Pure&Appl.Chem. 1991. 63. 597.
3. Berthon G. The stability constants of metal complexes of amino acids with polar side chains//Pure&Appl.Chem. 1995. 67. 1117.
4. Sovago J., Kiss T., Gergely A. Critical survey of the stability constants of complexes of aliphatic amino acids //Pure&Appl.Chem. 1993.65. 1029.
5. Pettit L.D. Critical survey of formation constants of complexes of histidine, phenylalanine, tyrosine, L-Dopa and tryptophan// Pure&Appl.Chem. 1984. 56. 247.
6. <http://www.jupac.org/web/ins/560-22-87>.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КВЕРЦЕТИНА И РУТИНА МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Сорокина О.Н.¹, Прозапас О.Н.², Барышева С.В.³, Сумина Е.Г.²

¹Саратовский государственный аграрный университет им Н.И. Вавилова
410012, г. Саратов, Театральная пл., 1

²Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
410026, г. Саратов ул. Астраханская, 83

³Энгельский технологический институт (филиал)
Саратовского государственного технического университета
413100, г. Энгельс пл. Свободы, 17
E-mail: Sorokina-O-N@yandex.ru

В настоящее время возрос интерес к исследованию флавоноидов (ФЛ), как одних из наиболее ярких биологически активных веществ, в связи с их уникальными и разнообразными антиоксидантными свойствами [1,2].

Настоящая работа посвящена созданию простых, доступных и экспрессных методик определения наиболее распространенных флавоноидов – рутина и кверцетина, содержащихся в лекарственных препаратах растительного происхождения и продуктах питания.

Методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) изучено хроматографическое поведение этих веществ на различных неподвижных фазах (НФ): Сорбфил, Полиамид-6 и RP-18. Идентификацию хроматографических зон ФЛ осуществляли опрыскиванием 5%-м раствором хлорида алюминия при этом происходит образование окрашенного комплексного соединения. При выборе оптимальных условий хроматографического определения кверцетина и рутина и их смеси проводилось сравнение двух неподвижных фаз, поскольку на пластине Сорбфил наблюдаются размытые, трудно идентифицируемые хроматографические зоны ФЛ. Результаты представлены на рисунке 1. Как видно из представленного рисунка наиболее компактные хроматографические зоны ФЛ наблюдаются на пластине RP-18, в связи с чем она и выбрана для дальнейшей работы.

Более детальное изучение хроматографического поведения кверцетина и рутина проводили в водно-органических элюентах различного состава, содержащих этилацетат, ацетонитрил, пропанол-1, пропаноа-2, бутанол-1 и бутанол-2, уксусную кислоту, аммиак.

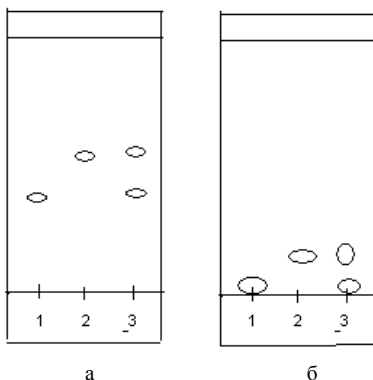


Рис. 1. Влияние природы неподвижной фазы на хроматографическое поведение кверцетина и рутина. ПФ: пропанол-2- вода (3:7). а - RP-18, б - Полиамид-6.
1 – кверцетин, 2 – рутин, 3 – смесь кверцетина и рутина; $C_R=1$ мг/мл.

Концентрацию органической составляющей в варьировали в интервале от 10 до 80 об. %. Установлено, что с ростом концентрации органического растворителя в ПФ подвижность кверцетина и рутина увеличивается. Оптимальной водно-органической ПФ для отдельного определения кверцетина и рутина на RP-18 является система пропанол-2 – вода в соотношении 3:7.

С использованием выбранной оптимальной элюирующей системы разработаны ТСХ – методики отдельного определения кверцетина и рутина в водно-спиртовых извлечениях из лекарственных препаратов («Аскорутин»), фитопрепаратов (люцерна, календула, цветки боярышника, эхинацея), а также ягод (смородина, черника), фруктов (апельсин, мандарин, яблоко) и овощей (свекла, петрушка). ТСХ – методики включают: двукратную экстракцию измельченного сырья 70%-ным этанолом при кипячении в течение часа, фильтрацию экстракта, построение градуировочных графиков и определение концентрации ФЛ в объектах денситометрическим способом. Правильность определения содержания кверцетина и рутина в исследуемых объектах контролировали методом введено – найдено. Относительное стандартное отклонение Sr находится в интервале 0,010-0,012.

Литература

1. Фармакогнозия: природные биологически активные вещества / Коноплева М.М. - Витебск: ВГМУ, 2007.-273с.

2. Шилина Т.С., Ермакова В.А., Самылина И.А. и др. Разработка технологии получения сухого экстракта из грудного сбора №3 и исследование его фенольного комплекса // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация.-2004.№2.- С. 282-287.

О ВЛИЯНИИ ИЗОМЕРИИ ПОЛОЖЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП АЗОСОЕДИНЕНИЙ НА ТАУТОМЕРНОЕ РАВНОВЕСИЕ

Ивлева Т.М.,¹ Пятаева С.А.,² Егунова О.Р.,¹
Сафарова М.И.,² Штыков С.Н.¹

¹Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

²ЗАО НИТА-ФАРМ

410010, г. Саратов, ул. Осипова, 1

E-mail: shtykovsn@mail.ru

Таутомерия играет важную роль в биохимических процессах, синтезе органических соединений, реакциях комплексообразования. В последнем случае изменение таутомерного равновесия позволяет регулировать содержание в растворе комплексообразующей химической формы органического реагента и определять конечный аналитический эффект фотометрической реакции. Ранее нами показано, что условием, обеспечивающим лабильность азо-хинонгидразонного таутомерного равновесия в растворах производных 4-(4-сульфобензилазо)-1-нафтола, служит присутствие сульфо- или карбоксигруппы в *o*-положении к гидроксигруппе нафтольного кольца, способствующее образованию цикла с внутримолекулярной водородной связью (ВВС) [1,2]. Цель настоящей работы показать, что образование ВВС не является главным фактором влияния на таутомерное равновесие, поскольку определяющую роль может играть положение заместителей в нафтильном радикале.

Экспериментальная часть

Производные 4-(4-сульфобензилазо)-нафтола синтезировали диазотированием сульфаниловой кислоты и последующим сочетанием с соответствующей 1-нафтол-2-карбоксикислотой (СФАНК-1) или 2-нафтол-1-карбоксикислотой (СФАНК-2) и очищали перекристаллизацией из соляной кислоты или этанола по методике, предложенной ранее [1]. Исходные 0.001 М растворы реагентов готовили растворением точной навески в воде. В работе использовали этанол. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре UV-VIS Cary Scan 100 в кварцевых кюветках $l = 1$ см.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены формулы синтезированных изомерных азосоединений. Видно, что в случае СФАНК-1 имеется возможность

переноса протона с гидроксильной группы, находящейся в *n*-положении к азогруппе, на один из атомов азота и возникновения азохинонгидразонного таутомерного равновесия (рис.2), а для СФАНК-2 такая возможность отсутствует.

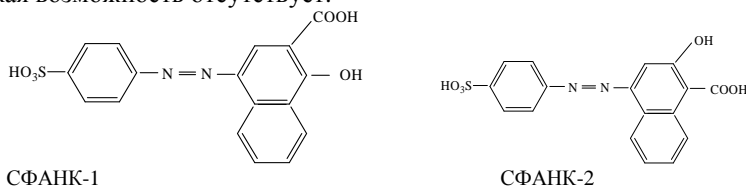


Рис. 1. Формулы синтезированных азосоединений

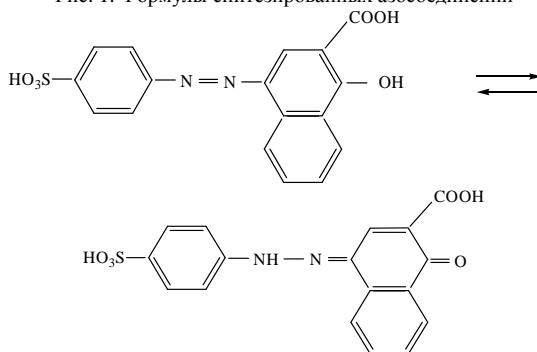


Рис. 2. Схема таутомерного равновесия СФАНК-1

Доказательством утверждаемых положений является сравнение спектров поглощения СФАНК-1 и СФАНК-2 в водно-этанольных растворах с изменяющейся диэлектрической проницаемостью среды, которая, как известно [3], является одним из главных факторов, определяющих сдвиг таутомерного равновесия, вследствие разных величин дипольных моментов таутомеров (рис. 3). Видно, что спектр СФАНК-1 в воде имеет 2 максимума поглощения, характерных для азо-таутомера ($\lambda_{\text{макс}} = 390$ нм) и гидразо-таутомера ($\lambda_{\text{макс}} = 530$ нм), находящихся в сравнимых концентрациях. С увеличением концентрации этанола и уменьшением диэлектрической проницаемости среды наблюдается рост интенсивности полосы поглощения при 390 нм, свидетельствующий о смещении равновесия в сторону азоформы реагента. Как следует из рис. 4, спектр поглощения СФАНК-2 имеет один максимум, положение которого отличается от обоих максимумов СФАНК-1, и небольшое плечо, т.е. содержит, вероятно, все-таки 2 формы, однако переход от водного раствора к этанольному не вызывает

изменений в спектре поглощения. Таким образом, предположение о невозможности реализации таутомерного равновесия для СФАНК-2, являющегося изомером СФАНК-1, подтвердилось. Этот факт может служить важным фактором при выборе реагента для фотометрического определения ионов металлов, поскольку одни металлы реагируют с азоформой реагента, а другие, наоборот, с гидразоформой. В то же время подвижное таутомерное равновесие СФАНК-1 позволяет получать необходимую таутомерную форму регулированием природы растворителя или применением мицеллярных растворов ПАВ [1].

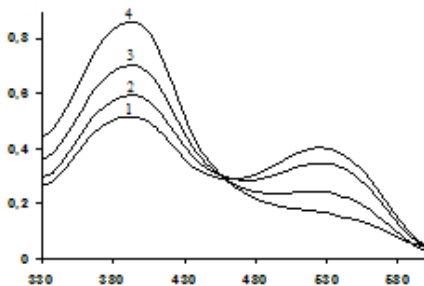


Рис. 3. Спектры поглощения СФАНК-1 в водно-этанольных средах $C_{\text{СФАНК}}=2,8 \cdot 10^{-5}$ М.; C_{EtOH} , % мас.: 1–0; 2–10; 3–20; 4–30.

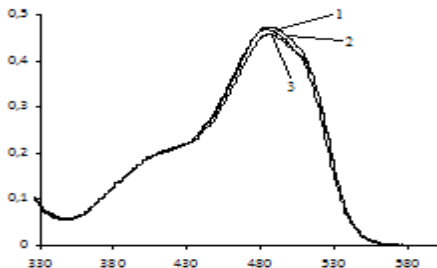


Рис. 4. Спектры поглощения СФАНК-2 в водно-этанольных средах $C_{\text{СФАНК}}=1,95 \cdot 10^{-5}$ М.; C_{EtOH} , % мас.: 1–0; 2–20; 3–50.

Литература

1. Штыков С.Н., Окунев А.В., Сафарова М.И. // Журн. аналит. химии. 2003. Т.58. № 11. С.1154-1160.
2. Хрячкова Е.С., Пятаева С.А., Сафарова М.И., Штыков С.Н. // Современные проблемы теорет. и эксперим. химии: Межвуз. сб.науч. трудов VI Всерос. конф. молодых ученых с международ. участием. Саратов: Изд-во "Научная книга". 2007. С. 230-233.
3. Фиалков Ю.А. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия. 1990. 240 с.

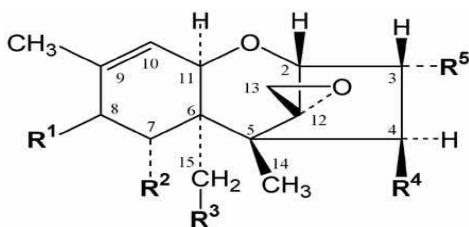
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕЗОКСИНИВАЛЕНОЛА И НТ-2 ТОКСИНА В ПШЕНИЦЕ И КУКУРУЗЕ ИММУНОФИЛЬТРАЦИОННЫМ ТЕСТ-МЕТОДОМ

Малышева И.В., Буланова Т.Ю., Юрасов Н.А.

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

Разработка простых и доступных широкому кругу потребителей методик, позволяющих осуществлять контроль за качеством продуктов питания и кормов является в настоящее время одной из важнейших задач аналитической химии. Микотоксины – группа опасных и широко распространенных природных загрязнителей зерна и продуктов на его основе. В связи с этим, в странах Евросоюза [1] и России [2] введены законодательно установленные уровни предельно допустимого содержания микотоксинов. К настоящему времени накоплен опыт создания тест-систем для индивидуального определения микотоксинов, интерес представляет разработка методик их одновременного определения. Широкие возможности с этой точки зрения представляют мембранные иммунофилтратационные тесты.

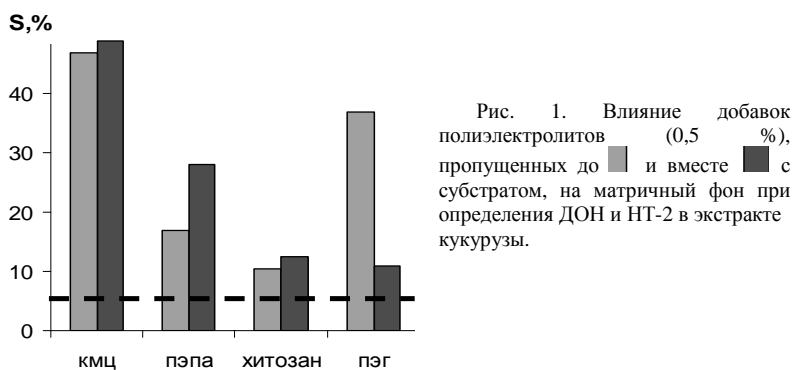
Объекты исследования данной работы - природные загрязнители зерновых культур и продуктов на их основе - дезоксиниваленол (ДОН) и НТ-2 токсин (НТ-2):



ДОН: R¹=O; R²OH; R³OH; R⁴H; R⁵OH;
НТ-2: R¹-OCOCH₂CH(CH₃)₂; R²H; R³OAc; R⁴OH; R⁵OH.

Процедура подготовки мембран и проведения анализа основана на известных методиках [3] и модифицирована для одновременного определения нескольких аналитов.

Традиционно в иммунофльтрационных тестах в качестве ферментной метки используют коммерчески доступную пероксидазу хрена (ПХ). Однако ее применение может приводить к значительному матричному эффекту при анализе пищевых продуктов [3], обусловленному неспецифическому окислению субстрата сорбируемыми на мембране компонентами матрицы. Использование модификаторов (полиэлектролитов) позволяет снизить матричный эффект, а в ряде случаев повысить чувствительность и воспроизводимость определений. С этой целью в качестве добавок исследовано влияние полиэтиленгликоля (ПЭГ), полиэтиленполиаминов (ПЭПА), карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), хитозана с различной молекулярной массой. Установлено, что пропускание растворов ПЭПА и хитозана ($M=87$ кДа) (0,5%) перед субстратом позволяет понизить матричный фон при анализе экстракта пшеницы и кукурузы (рис.1).



Выбраны оптимальные условия приготовления мембран и проведения иммуноанализа в модельных растворах и реальных объектах (экстрактов пшеницы и кукурузы), а также условия пробоподготовки объектов анализа. Для снижения субъективности визуального определения присутствия/отсутствия микотоксинов в растворе в работе использовали в качестве характеристики цветности окрашенных пятен параметры R (яркость красного) и S (освещенность), которые имеют значение ниже 245 ед. и выше 5 ед., соответственно, для визуально окрашенных пятен. Оптимальные разведения антител, специфических к ДОН и НТ-2 (Ат-ДОН и Ат-НТ-2) и конъюгатов анализов с ПХ (ДОН-ПХ и НТ-2-ПХ) выбирали таким образом, чтобы, с одной стороны, при пропускании растворов, не содержащих

микотоксинов, наблюдались яркие визуально детектируемые пятна, а с другой стороны, в присутствии микотоксинов на уровнях соответствующих выбранным контрольным уровням пятна не проявлялись. В качестве оптимальных выбраны разведения Ат-ДОН 1:1000 и ДОН-ПХ 1:700, Ат-НТ-2 1:1700, НТ-2-ПХ 1:4000, которые обеспечивают наибольшую чувствительность анализа. Контрольные уровни обнаружения ДОН и НТ-2 в модельных смесях и зерновых экстрактах составляют 25 и 2 нг/мл, что соответствует содержанию микотоксинов в зерновых культурах 1250 и 100 нг/г соответственно.

Разработанная тест-система использована для одновременного определения ДОН и НТ-2 в контаминированных образцах пшеницы и кукурузы (рис. 2).

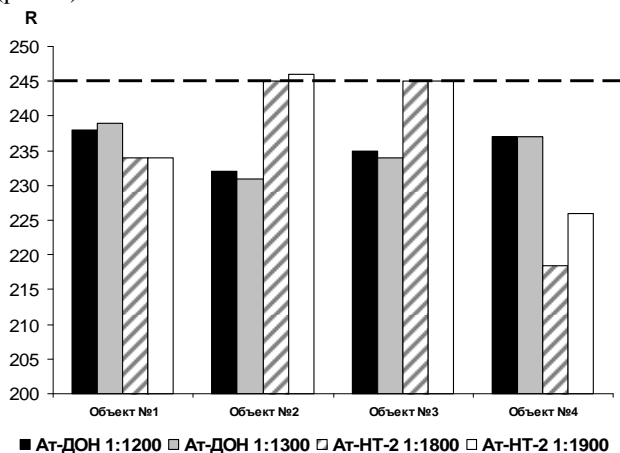


Рис. 2. Результаты одновременного определения ДОН и НТ-2 в экстракте контаминированных образцов кукурузы.

Результаты тест-определения показали хорошее совпадение с данными полученными методом ЖХ/МС-МС. Содержание ДОН/НТ-2 (нг/г) в объектах составило: №1 – 0/0; №2 - 0/157; №3- 303/0; №4 -705/0.

Литература

1. Commission Regulation (EC) No. 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Off. J. Eur. Union L364/5.
2. СанПиН 2.3.2.1078-01 "2.3.2. Продовольственное сырье и пищевые продукты "Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов".
3. Kolosova A.Yu., De Saeger S., Eremin S.A., Van Peteghem C. Investigation of several parameters influencing signal generation in flow-through membrane-based enzyme immunoassay // Anal. Bioanal. Chem. 2007. Vol. 387. P. 1095-1104.

МУЛЬТИСЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОДЕЦИЛ- И ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЯХ

Погорелова Е.С., Макарова Н.М., Кулапина Е.Г.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83
E-mail: jewel89@mail.ru

Галогениды алкилпиридиния относятся к катионным поверхностно-активным веществам (кПАВ) и входят в состав многих продуктов бытовой и промышленной химии. Сложность анализа различных объектов, содержащих ПАВ заключается в том, что синтетические ПАВ, как правило, не являются индивидуальными соединениями. Количественное определение ионных ПАВ предполагает нахождение их молекулярно-массового распределения по гидрофобному радикалу [1]. Известно много методов раздельного определения гомологов катионных ПАВ в сложных объектах: спектрофотометрические [2], хемилуминесцентные [3], резонансного светорассеяния [4], хроматографические [5], электрофоретические [6], но все они длительны и требуют дорогостоящего оборудования. Потенциометрия с химическими сенсорами является простым, экспрессным и дешевым методом определения ПАВ [7]. Однако применение отдельных сенсоров для определения гомологов ПАВ в многокомпонентных объектах невозможно из-за недостаточной селективности мембран ПАВ-сенсоров. В настоящей работе для анализа двухкомпонентной модельной смеси гомологов алкилпиридиния была предложена мультисенсорная система типа «электронный язык».

В работе исследовали гомологи алкилпиридиния общей формулы $C_nH_{2n+1}C_5H_4NC1$ ($n=10-18$). В качестве электродноактивных компонентов (ЭАК) пластифицированных поливинилхлоридных мембран сенсоров, селективных к катионным ПАВ, использовали тетрафенилбораты и додецилсульфаты алкилпиридиния.

Интервалы линейности электродных функций в растворах додецилпиридиния (ДДП, $n=12$) и цетилпиридиния (ЦП, $n=16$) составляют $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-5}$ М. Была оценена селективность мембран кПАВ-сенсоров, т.е. возможность избирательно реагировать на изменение концентрации какого-либо компонента в смешанных средах. Коэффициенты потенциометрической селективности, вычисленные по методу бионных потенциалов, варьировались в интервале 0,7 – 1,6.

Близость их к единице свидетельствует о том, что сенсоры одинаково селективны к основному и мешающему ионам.

Авторами [8] установлено, что наиболее перспективным является использование в составе мультисенсорной системы малоселективных электродов с высокой перекрёстной чувствительностью, т.е. чувствительностью к максимальному числу определяемых компонентов в сложных растворах. Поэтому наряду с селективностью в работе оценивали также перекрёстную чувствительность кПАВ-сенсоров в растворах ДДП и ЦП (табл. 1).

Таблица 1

Параметры перекрёстной чувствительности кПАВ-сенсоров

ЭАК	S_{cp} , мВ/рС	F	K
ДП-ТФБ	53	1,24	27,3
ДДП-ТФБ	54	3,18	61,1
ДДП-ДДС	52	1,06	19,1
ЦП-ТФБ	52	10,4	39,6
ЦП-ДДС	52	10,4	69,3
ОДП-ТФБ	49	1,4	62,2
ОДП-ДДС	50	6,3	31,2

Для исследуемых кПАВ-сенсоров величина среднего наклона электродной функции (S_{cp}) близка к нернстовской теоретической величине для однозарядных ионов, факторы неселективности (F) и воспроизводимости (K) проявляют высокие значения. Таким образом, сенсоры отвечают всем требованиям для их применения в мультисенсорных системах типа «электронный язык»: слабой селективностью и высокой перекрёстной чувствительностью, воспроизводимостью и стабильностью электрохимических характеристик.

Для анализа двухкомпонентных систем гомологов алкилпиридиния был сформирован массив из семи твёрдоконтактных кПАВ-сенсоров. При использовании такой мультисенсорной системы проводили измерения э.д.с. гальванической ячейки, включающей массив кПАВ-сенсоров и хлоридсеребряный электрод сравнения. Концентрационные диапазоны ДДП и ЦП варьировались в интервале $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ М в различных соотношениях. Аналитические сигналы от массивов сенсоров обрабатывали методом искусственных нейронных сетей с обратным распространением ошибок. Данные были случайным образом разбиты на калибровочную (15 растворов), валидационную (5 растворов) и контрольную (5 растворов) совокупности. Калибровочные смеси использовали для обучения нейронной сети, контрольные (тестируемые) рассматривали как смеси неизвестного состава и использовали их для оценки достоверности полученной калибровочной модели, валидационная совокупность применялась для оценки правильности модели.

В табл. 2 представлены результаты одновременного определения ДДП и ЦП с использованием массивов сенсоров и метода искусственных нейронных сетей. Для обработки аналитических сигналов массивов сенсоров использовалась искусственная трёхслойная нейронная сеть с обратным распространением ошибок (активационная функция – сигмоида, скорость обучения 0,1; момент 0,9; число эпох 20000), состоящая из 7 нейронов в первом слое, реализующих связь с входными данными, 5 – во втором (внутреннем/скрытом) слое, 2 – в третьем, характеризующем конечный результат, в данном случае – концентрацию компонента. Результаты обучения нейронной сети можно использовать при дальнейших анализах, что сокращает время анализа до 10-20 мин.

Таблица 2

Результаты одновременного определения концентраций ДДП и ЦП в двухкомпонентных тестовых растворах (n=3, p=0,95).

Образец	Введено, мг/ 50 мл		Найдено ($\bar{m} \pm \Delta m$), мг/ 50 мл			
	ДДП	ЦП	ДДП	D, %	ЦП	D, %
1	0,66	0,34	0,68±0,01	4,0	0,32±0,02	6,1
2	1,15	1,36	1,16±0,01	1,3	1,33±0,01	2,1
3	2,62	3,06	2,68±0,03	2,1	3,01±0,05	1,4
4	9,84	8,49	9,89±0,08	0,5	8,29±0,15	2,4
5	14,76	15,28	14,93±0,26	1,1	15,39±0,11	0,7

Средняя относительная погрешность определения составляет 1,8% для ДДП и 2,5% для ЦП.

Литература

1. Михалева Н.М., Кулапина Е.Г., Колотвин А.А., Лобачев А.Л. Определение гомологического распределения алкилбензолсульфонатов натрия в технических препаратах сульфола // ЖАХ. 2007. Т.62. №11. с.1205-1209.
2. Merino F., Rubio S., Perez-Bendito D. Determination of dialkyldimethylammonium surfactants in sewage based on the formation of premicellar aggregates // The Analyst. 2001. V.126. P.2230-2234.
3. Safavi A., Karimi M.A. Flow injection determination of cationic surfactants by using N-bromosuccinimide and N-chlorosuccinimide as new oxidizing agents for luminol chemiluminescence // Anal. Chim. Acta. 2002. V.468, №1. P.53-63.
4. Xiao Ch., Fang Li Yu., Zhi Huang Ch. Determination of cationic surfactants in water samples by the enhanced light scattering with azoviolet // Anal. Bioanal. Chem. 2002. V.374. P.868-872.
5. Tsai P.-Ch., Ding W.-H. determination of alkyltrimethylammonium surfactants in hair conditioners and fabric softeners by gas chromatography-mass spectrometry with electron-impact and chemical ionization // J. of Chromatogr. A. 2004. V.1027. P.103-108.
6. Liu H.-Y., Ding W.-H. Determination of homologous of quaternary ammonium surfactants by capillary electrophoresis using indirect UV detection // J. of Chromatogr. A. 2004. V.1025. P.303-312.
7. Кулапина Е.Г., Чернова Р.К., Кулапин А.И. Потенциометрические сенсоры для определения синтетических поверхностно-активных веществ. Саратов: «Научная книга». 2008. 179с.
8. Vlasov Yu., Legin A., Rudnitskaya A. Cross-sensitivity evaluation of chemical sensors for electronic tongue: determination of heavy metal ions // Sensors and Actuators B. 1997. V.44, №1-3. P.532-537.

ИЗУЧЕНИЕ ГАЗОСОДЕРЖАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД

Сипкина Е.И., Филатова Е.Г.

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

Диоксид углерода ежедневно поступают в атмосферу в результате сжигания углеродсодержащих видов топлива (каменного угля, нефти, газа) в промышленности, автомобильных двигателях, теплоэлектростанциях. Метан поступает в атмосферу при добыче газа, нефти, угля. Кроме того, в атмосфере увеличивается содержание водяного пара. Все вместе эти газы и создают парниковый эффект. В то же время образующаяся при сгорании топлив вода обычно не рассматривается как вещество, растворяющее определенное количество углекислого газа. Поэтому представляет большой интерес исследование возможности снижения эмиссии диоксида углерода в атмосферу за счет связывания углекислого газа в угольную кислоту с воздействием на параметры, увеличивающие ее константу стойкости.

Для решения поставленной задачи необходимо изучить кинетику взаимодействия компонентов в системе вода-диоксид углерод. В качестве объекта исследования использовали минеральную воду Восточной Сибири: Иркутская, Кука курортная, Кука-7, Мальтинская, вода Эссенуки - 4 была взята для сравнения. Газосодержание исследуемых минеральных вод определяли по ГОСТу 23268.2-91 [1].

Манометрический метод основан на измерении равновесного давления в газовом пространстве закупоренной пробкой бутылки при температуре $(25 \pm 1) ^\circ\text{C}$. Полученные результаты манометрического метода анализа представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты манометрического метода анализа

Минеральная вода	Объем газового пространства, см ³	Коэффициент <i>A</i> для бутылок вместимостью 0,5, дм ³	Показания манометра, кПа	Массовая доля диоксида углерода, %
Иркутская	55	0,020	190	0,27
Кука курортная	38	0,014	150	0,20
Кука - 7	14	0,006	130	0,17
Эссенуки - 4	20	0,007	150	0,19
Мальтинская	36	0,011	230	0,30
Аршан	24	0,009	110	0,14

Для определения диоксида углерода растворенного в воде использовали титриметрический метод анализа. Метод основан на поглощении щелочью диоксида углерода с образованием карбонат-ионов, переходящих при подкислении в гидрокарбонат-ионы. Количество растворенного диоксида углерода определяли по разности между общим содержанием гидрокарбонат-ионов и содержанием их в исходной воде при температуре $(8 \pm 1) ^\circ\text{C}$. Метод позволяет определить от 5 мг гидрокарбонат-ионов в пробе. В табл. 2 представлены результаты титриметрического метода анализа.

Таблица 2

Результаты титриметрического метода анализа

Минеральная вода	Исходное содержание гидрокарбонат-ионов, мг/дм ³	Общее содержание гидрокарбонат-ионов, мг/дм ³	Содержание диоксида углерода растворенного в воде, мг/дм ³
Иркутская	346,0	353,23	5,20
Кука курортная	223,7	225,37	1,20
Кука - 7	191,1	194,00	2,09
Эссентуки - 4	412,8	418,55	4,14
Мальтинская	346,0	353,03	5,06
Аршан	242,0	243,54	1,11

Основная карбонатная система природных вод представляет собой систему из свободной угольной кислоты и гидрокарбонат-иона:



Она обладает буферными свойствами и обеспечивает постоянство pH природных вод. В природных водах pH зависит от соотношения различных форм угольной кислоты [2]. В работе [3] определено значение pH исследуемых вод (табл. 3).

Таблица 3

Значения pH минеральной воды

pH	Иркутская	Аршан	Кука курортная	Эссентуки 4
начальное	4,87	5,60	5,76	7,19
конечное	5,24	5,88	6,11	7,25

Из данных табл. 3, у минеральной воды Иркутская - наименьшее значение pH=4,87. По результатам титриметрического метода анализа у этой же воды зафиксировано самое высокое содержание диоксида углерода растворенного в воде 5,2 мг/дм³. Иркутскую использовали в

дальнейшем для изучения кинетики взаимодействия компонентов в системе вода-диоксид углерода. Титриметрическим методом анализа определили содержание диоксида углерода от времени при температуре $(8 \pm 1) ^\circ\text{C}$. При определении содержания диоксида углерода растворенного в воде провели пять параллельных опытов. Полученные экспериментальные данные по газосодержанию от времени обработали дифференциальными и интегральными кинетическими методами анализа.

Получили значение порядка и константы скорости реакции разложения угольной кислоты при температуре 298 К ($n_{\text{cp}} = 2$; $k_{\text{cp}} = 0,013$). Второй порядок исследуемой системы, можно объяснить, тем что, в ходе реакции меняется концентрация не только CO_2 , но и концентрация карбонат-ионов HCO_3^- .

В работе [4] изучены термодинамические функции системы вода-диоксид углерод $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ в диапазоне температур от 3 до 2000 К., в том числе энергии Гиббса и константа равновесия исследуемой реакции.

По значениям констант скоростей прямой и обратной реакции для реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$, определили, что обратная реакция протекает в 265 раз быстрее, чем прямая (при $T=283$ К).

Смещения равновесия в сторону прямой реакции можно добиться увеличением концентрации диоксида углерода, понижением температуры и увеличением давления в системе. Увеличение концентрации диоксида углерода, ограничено растворимостью CO_2 в воде. По справочным данным при 0°C и атмосферном давлении растворимость CO_2 составляет 3,35 мг/л, понизив температуру на 10°C концентрация CO_2 возрастет всего в 1,5 раза ($3,35/2,26 = 1,5$), во столько же раз увеличится скорость прямой реакции. Более значительного увеличения скорости прямой реакции можно добиться увеличением давления в системе.

Литература

1. ГОСТ 23268.2-91. Манометрический и титриметрический методы определения массовой доли растворенной двуокиси углерода.
2. Таубе П.Р., Баранова А.Г. Химия и микробиология воды. – М.: «Высшая школа», 1983. - 280с.
3. Иванова Е. И., Филатова Е.Г. Плотность, вязкость и электропроводность минеральной воды. Межвузовский сборник научных трудов «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии», Саратов, июнь 2010. – С 19-21.
4. Вестник ИргТУ. Иркутск/ 2010.- № 5 - С. 180-184.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА АНАЛИЗА ОТРАБОТАННЫХ АВТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ СОРБЕНТОВ

Дьячкова А.В., Кириллов А.Д., Дальнова О.А., Карпов Ю.А.

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

Отработанные автомобильные катализаторы (АК) представляют значительный интерес как вторичное сырье для получения металлов платиновой группы (МПП). В настоящее время широко применяется два типа АК – на керамической либо металлической основе. Характерными особенностями АК как объекта анализа является низкое содержание МПП и нестереотипные соотношения матричных и определяемых компонентов. По результатам ранее проведенных исследований [1] нами предложена методика анализа отработанных АК на керамической основе, включающая химическую пробоподготовку в закрытых системах и последующее определение платины, палладия и родия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Целью настоящей работы являлась разработка методики определения МПП в отработанных АК на металлической основе методом АЭС-ИСП.

Выполнены работы по кислотному разложению проб отработанных АК на металлической основе в аналитических автоклавах с резистивным и микроволновым нагревом. В работе использовались аналитические автоклавы с резистивным нагревом АТ-3С и система автоклавной пробоподготовки МКП-04 (производство НПВФ АНКОН-АТ-2) и микроволновая система MARS-5 (производство СЕМ), оснащенная автоклавами HP-500. Определение платины, палладия и родия проводили на спектрометре iCAP 6300 с радиальным наблюдением плазмы, оснащенном оптической системой Эшелле (фирма Thermo Electron).

Установлено, что вследствие кислотного разложения металлической основы катализатора образуется раствор с высоким содержанием солей, что существенно затрудняет определение МПП методом АЭС-ИСП. С целью снижения солевого фона анализируемых растворов, а также устранения влияния мешающих компонентов на результаты

определения платины, палладия и родия предложено проводить сорбционное отделение и концентрирование МПГ из раствора с помощью гетероцепных S,N-содержащих сорбентов, полученных реакцией тиометилирования полиаминов. В состав матрицы сорбентов входят атомы серы (35 – 50%), азота (7 – 15%) и углерода (25 – 35%), образуя полимерные цепи, в которых сорбционные центры и матрица представлены как единое целое, что обуславливает высокую емкость и селективность по отношению к определяемым компонентам пробы [2]. Данные сорбенты обладают высокой емкостью и селективностью по отношению к определяемым компонентам пробы и с успехом используются для селективного извлечения МПГ из растворов после кислотного разложения проб [3]. В настоящей работе нами был использован сорбент бис-[пергидро-(1,3,5-дифтазин)-5-ил]-этан (ЭДК).

В результате проведенных исследований установлено, что применение сорбентов позволяет провести селективное отделение платины, палладия и родия из полученного раствора, что дает возможность успешно провести их последующее определение после растворения сорбента.

Полученные результаты являются основой для разработки методики анализа отработанных АК на металлической основе, включающей кислотное разложение проб в аналитических автоклавах, отделение и концентрирование МПГ из полученного раствора с помощью гетероцепных S, N-содержащих сорбентов и их последующее определение методом АЭС-ИСП.

Литература

1. А.В.Дьячкова, А.Д.Кириллов, Т.М.Малютина, Ю.А.Карпов. Разработка методов пробоподготовки отработанных автомобильных катализаторов в аналитических автоклавах// Успехи в химии и химической технологии. Т.XXIV. №1. стр.88-91. Москва, 2010.

2.М.В.Афонин, С.М.Симанова, Н.М.Бурмистрова, Н.С.Панина, Ю.А.Карпов, О.А.Дальнова. Сорбционное извлечение хлорокомплексов платины (II) и платины (IV) гетероцепным серосодержащим сорбентом// Журнал прикладной химии. 2008. Т.81. №11. С.1816-1820.

3. О.А.Дальнова, Д.Г.Филатова, Ю.А.Карпов, О.А.Ширяева, Т.Ю.Алексеева, А.А.Ширяев. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение платины, палладия и родия в отработанных автокатализаторах.// Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т.75. №8. с.18-22.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-4119.2010.3 и Минобрнауки ГК 02.740.11.0401.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛИБДЕНА С ЛЮМОГАЛЛИОНОМ В ПРИСУТСТВИИ ТЕТРАЦИКЛИНА

Хабарова О.В., Данилова М.С., Елина В.В., Кушегалиева Р.Р.

Астраханский государственный университет
414056, г. Астрахань, ул. Татищева, 20"а"
E-mail: fibi_cool@list.ru

За последние годы арсенал лекарственных средств пополнился новыми препаратами. Современного потребителя занимает вопрос правильности выбора лекарственных препаратов, поскольку появилось много фальсифицированных.

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. К фармацевтическому анализу предъявляют высокие требования. Он должен быть достаточно специфичен и чувствителен, точен по отношению к нормативам, обусловленным ГФ, ФС и другой НД, выполняться в короткие промежутки времени с использованием минимальных количеств испытуемых лекарственных средств и реактивов.

В последние годы для испытаний подлинности, доброкачественности и для количественного определения лекарственных веществ используют физико-химические методы. Важная особенность этих методов — объективность оценки качества препарата по фармакологически активной части молекулы. Для определения антибиотиков наиболее доступными и удобными являются фотометрические методы.

В качестве объекта исследования нами был выбран один из представителей антибиотиков тетрациклинового ряда, которые занимают ведущее место среди антибиотиков широкого спектра действия.

Т. о., целью проведенного исследования является создание новой фотометрической системы, включающей антибиотик, многозарядный ион металла и органический реагент. В качестве металла комплекссообразователя был выбран молибден, так как он образует многочисленные комплексные соединения с реагентами, включающими кислород и азотсодержащие функциональные группы.

При исследовании реакции взаимодействия молибдена с

люмогаллионом в присутствии тетрациклина было обнаружено, что в определенных условиях происходит образование нового соединения, имеющего более интенсивную окраску, отличную от окраски отдельных компонентов. Поэтому было сделано предположение, что в этих условиях образуется трехкомпонентный комплекс, который можно использовать для создания методики определения содержания тетрациклина.

Для выяснения кислотности среды составили серию растворов с различными значениями рН среды от 3 до 10. Качественное сравнение растворов показало, что в кислой среде при значении рН=5 наблюдается наибольшее различие в интенсивности окраски растворов.

На рисунке 1 показан спектр поглощения системы молибден-люмогаллион-тетрациклин при рН=5.

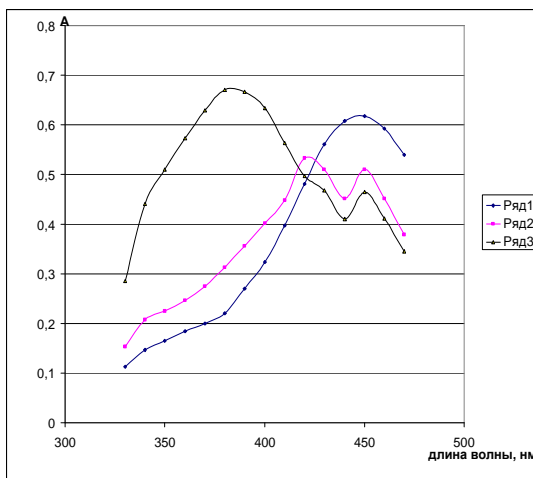


Рис. 1. Спектры поглощения

Ряд 1 - люм.($5 \cdot 10^{-5}$)

Ряд 2 - Мо($2,5 \cdot 10^{-5}$) + люм.($5 \cdot 10^{-5}$)

Ряд 3 - Мо($2,5 \cdot 10^{-5}$) + люм.($5 \cdot 10^{-5}$) + тетр.($5 \cdot 10^{-5}$)

рН=5; $l = 0,5\text{см}$

Люмогаллион при этих условиях имеет оранжевую окраску и поглощает при $\lambda=450$ нм. При добавлении к люмогаллиону молибдена интенсивность окраски уменьшается. В спектре поглощения можно отметить сохранение длинноволнового максимума и появление второго коротковолнового максимума ($\lambda = 420$ нм). В системе Мо-люмогаллион-тетрациклин появляется отчетливо выраженный максимум при $\lambda=380$ нм, имеющий гораздо большую интенсивность. Окраска трехкомпонентной системы Мо-люмогаллион-тетрациклин желтая. При этой длине волны поглощение реагента и двухкомпонентного соединения Мо-люмогаллион не значительное. Это позволило нам предположить, что в данных условиях образуется новое соединение,

имеющее индивидуальные спектрофотометрические характеристики.

Для точного определения молярного коэффициента светопоглощения методом Н.П. Комаря использовали данные изомолярных серий. Вычисленное значение молярного коэффициента светопоглощения составило $2,78 \cdot 10^4$, что указывает на то, что определение тетрациклина по реакции комплексообразования с молибденом и люмогаллионом является чувствительным.

При определении концентраций лекарственного препарата использовали метод градуировочного графика. Для этого измерения оптической плотности проводили при $\text{pH}=5$ и длине волны 380 нм. В итоге получили следующее уравнение градуировочной прямой для определения тетрациклина $y_i = [(0,213 \pm 0,006) + (0,017 \pm 0,003)x_i]$.

Сравнение структурных особенностей органических аналитических реагентов со структурными особенностями антибиотиков позволяет провести некоторую аналогию в свойствах образуемых ими комплексных соединений и наметить пути поиска фотометрических реакций антибиотиков с многозарядными ионами металлов. На основании проделанной работы мы можем предложить структуру образовавшегося комплексного соединения (рис. 2):

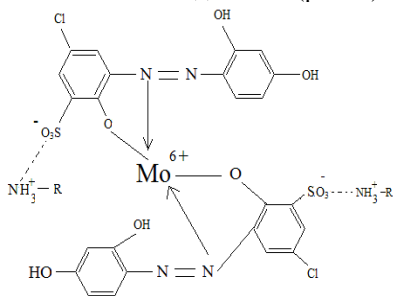


Рис.2

Пятичленные циклы с молибденом образуются за счет донорно-акцепторной связи с азотом азогруппировки и солевых связей с кислородом гидроксильной групп, а лекарственный препарат, в данном случае тетрациклин, имеющий два активных центра в виде $\text{NH}_3^+ - \text{R}$, образует водородные связи с кислородом сульфогруппы, которая присутствует в органическом реагенте – люмогаллионе.

Представленная схема имеет предположительный характер, поскольку процессы комплексообразования молибдена с различными органическими соединениями затрудняются сложной самой по себе химией молибдена, что связано с образованием изополимолибдатов. Для более детального рассмотрения структуры образовавшегося комплекса необходимы дополнительные исследования.

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ КУМАРИНОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С ИОНАМИ ЛАНТАНОИДОВ

Птицкая С.А., Парашенко И.И., Мажукина О.А., Смирнова Т.Д.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: ptitskaya89@mail.ru

Производные хромен-6-она (кумарина) являются природными объектами, обладают высокой биологической активностью, проявляющейся в антикоагулирующем [1] и желчегонном действии [2,3], анти-ВИЧ активностью [4]. Ввиду наличия флуоресцентных свойств, обусловленных наличием фрагмента хромен-2-он, кумарины применяют в качестве флуоресцентных зондов и меток в биоанализе [5].

Для определения кумаринов в фармацевтической промышленности используются полярографические методы, УФ-спектроскопию [6]. Метод обращено-фазовой ВЭЖХ с пределом обнаружения 92 нг/мл применяют для определения кумаринов в растении *Angelica dahurica* [7]. Известны несколько работ, основанных на измерении сенсibilизированной флуоресценции лантаноидов в хелатах кумаринов [8]. Простота определения, низкий предел обнаружения и высокая селективность определяет флуоресцентный метод как перспективное направление. Целью настоящей работы является изучение флуоресцентных свойств некоторых производных кумаринов и их комплексов с ионами лантаноидов.

Производные кумарина, исследованные в данной работе представлены на рис.1.

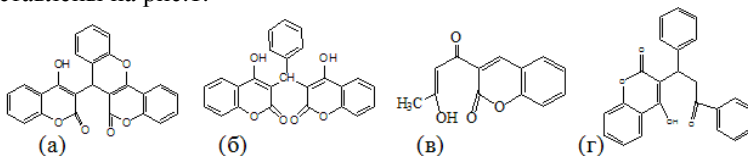


Рис.1. Структурные формулы производных кумарина: дрокси-3-((4-гидрокси-2-оксо-2Н-хромен-3-ил)(фенил)-метил)-2Н-хромен-2-он ФДК (а), 7-(2,4-диоксо-2Н,3Н-хромен-3-ил)-6Н,7Н-хромено[4,3-в]хромен-6-он(ТКЗ) (б), 3-(1,3-диоксобутан-1-ил)-2Н-хромен-2-он (ДК4) (в), 4-гидроксо-3-(3-оксо-1,3-дифенилпропил)-хромен-2-он(ДФК) (г).

Наличие в молекулах изучаемых веществ хромофорной π –системы обуславливает флуоресцентные свойства. Для представленных

кумаринов характерна интенсивная собственная флуоресценция в диапазоне длин волн $\lambda_{\text{фл}}=385-420$ нм ($\lambda_{\text{возб}}=240-270$ нм). Обладая флуоресцентными и комплексообразующими свойствами с ионами РЗЭ, кумарины могут быть сенсibiliзирующим агентом по отношению к ионам лантаноидов. Однако сигнал сенсibiliзированной флуоресценции лантаноидов был отмечен только для комплексов ТКЗ, что, по-видимому, может быть объяснено близостью триплетного уровня лиганда и резонансного уровня иона лантаноида. Спектр флуоресценции ТКЗ в присутствии Tb^{3+} , Sm^{3+} и Eu^{3+} представлен на рис. 2. Как видно из рисунка, максимальный сигнал сенсibiliзированной флуоресценции наблюдается в присутствии Tb^{3+} , а минимальный – в присутствии Sm^{3+} .

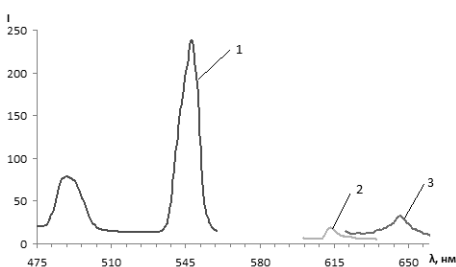


Рис.2. Спектры флуоресценции хелатов ТКЗ с редкоземельными металлами. С (TКЗ)= $3 \cdot 10^{-5}$ М, С(Me^{3+})= $1 \cdot 10^{-4}$ М, 1- Tb^{3+} , 2- Eu^{3+} , 3- Sm^{3+} (интенсивность увеличена в 10 раз).

Введение второго лиганда и образование смешанолигандного хелата лантаноида увеличивают интенсивность сенсibiliзированной флуоресценции на основании уменьшения доли безызлучательной потери энергии в процессе переноса в связи с дополнительным вытеснением молекул воды из координационной сферы иона металла. В качестве второго лиганда апробированы такие соединения как теноилтрифторацетон (ТТА), триоктилфосфиноксид (ТОФО), ЭДТА, 1,10-фенантролин (Фен). Интенсивность сенсibiliзированной флуоресценции хелата Tb^{3+} -ТКЗ увеличивается в присутствии Фен в 21 раз. Можно предположить, что такое значительное увеличение эмиссии связано не только с вытеснением молекул воды из ближайшего окружения иона металла, но и с дополнительной сенсibiliзацией лигандами Фен иона Tb^{3+} (Рис.3).

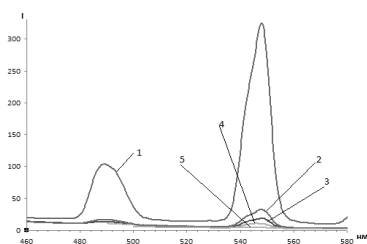


Рис.3. Влияние органического лиганда на интенсивность флуоресценции хелата Tb^{3+} -ТКЗ. 1-Фен; 2-в отсутствие; 3-ЭДТА; 4-ТОФО; 5-ТГА. $C(Tb^{3+})=10^{-4}M$, $C(ТКЗ)=3 \cdot 10^{-5}M$, $C(орг.лиг.)=(3 \cdot 10^{-5}M)$. $\lambda_{ч036}=347nm$

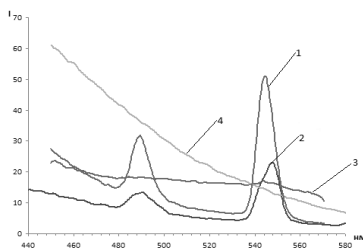


Рис.4. Влияние ПАВ на интенсивность флуоресценции хелата Tb^{3+} -ТКЗ.

1 - ДДС; 2 - в отсутствие ПАВ; 3- Брижд-35; 4-ЦПХ. $C(Tb^{3+})=10^{-4}M$, $C(ТКЗ)=3 \cdot 10^{-5}M$, $C(ПАВ)=(10^{-2}M)$. $\lambda_{ч036}=347 nm$.

Нами установлено, что интенсивность сенсibilизированной флуоресценции бинарного хелата в мицеллярных растворах анионных ПАВ (додецилсульфата натрия) увеличивается в 2,5 раза (рис. 4), в то время как сенсibilизированная флуоресценция смешанолигандного хелата Tb^{3+} -ТКЗ-Фен уменьшается в мицеллярных растворах ПАВ, независимо от их природы. Тушение флуоресценции связано, по видимому, с солюбилизацией в мицеллу ПАВ одного из компонентов смешанолигандного комплекса.

Проведенные исследования позволили предположить возможность разработки избирательной и высокочувствительной флуориметрической методики определения ТКЗ в присутствии производных ДК-4, ДФК, ФДК, основанной на измерении сенсibilизированной флуоресценции Tb^{3+} .

Авторы выражают благодарность заведующей кафедрой органической и биоорганической химии СГУ, профессору О.В.Федотовой за предоставленные для изучения производные кумаринов.

Литература

1. Карагезян К. Г. Условнорефлекторная регуляция свертывания крови.//Канд. дис. Ереван. 1954. 310 с.
2. Gowrishankar G., Rao J. Visualizing RNA splicing in vivo // Mol.BioSyst. 2007. № 3. P. 301–307.
3. Коптелова М.А., Зелмене В.Н. Антикоагулянты. Рига:Зинатне, 1965, 72 с.
4. Кузнецова, Г.А. Природные кумарины и фурукумарины – Л., 1967, 28 с.
5. Халецкий А.М. Фармацевтическая химия.-Л.: Медицина, 1973.-с.762.
6. Ложкин, А.В. Природные кумарины: методы выделения и анализа /А.В. Ложкин, Е.И. Сакалян // Хим. – фарм. журн. – т.40, №6 – 2006 – с 47 – 57.
7. Ting-ting Wang, Hao Jin, Qing Li, Wei-ming Cheng and Qing-qing Hu. Isolation and Simultaneous Determination of Coumarin Compounds in Radix Angelica dahurica //Chromatographia, 2007, Volume 65, Numbers 7-8, Pages 477-481.
8. Смирнова Т.Д., Неврюева Н.В., Штыков С.Н., Кочубей В.И., Жемеричкин Д.А. Определение варфарина методом сенсibilизированной флуоресценции с применением организованных сред // Журн. аналит. химии. 2009. Т.64. №11. С.1114.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ИОНИЗАЦИИ ЦЕФОТАКСИМА МЕТОДОМ УФ-СПЕКТРОСКОПИИ

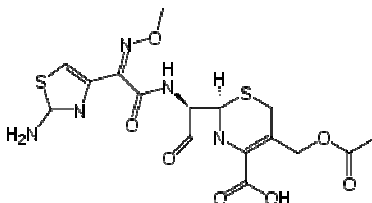
Снесарев С.В., Косырев С.С., Кулапина Е.Г.

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

Степень ионизации химических веществ играет важную биологическую роль в организме человека и животных. Она определяет способность тех или иных веществ к межклеточному транспорту и распределению их в тканях организма.

Существуют различные методы определения констант ионизации химических веществ, включая потенциометрию, УФ-спектрометрию и капиллярный зонный электрофорез [1]. Кроме того, имеется специальное программное обеспечение для быстрой оценки значений pK_a , учитывающее химическую структуру исследуемых веществ [2,3]. На основании литературных данных выявлены значительные различия в значениях pK_a аминотиазольной и амидной групп, определенных различными авторами [4].

Цефотаксим (Ceftx) является цефалоспорином четвертого поколения с широким спектром действия против многих грамположительных и грамотрицательных бактерий. Он содержит одну карбоксильную группу, аминотиазольное кольцо и положительно заряженный четверичный азот в положении 3-цефепемного ядра, ответственного за формирование цвиттер-иона в широком диапазоне pH. Химическая структура цефотаксима приведена на схеме.



В данном исследовании методом УФ-спектроскопии определены две константы ионизации аминотиазольной и амидной групп цефотаксима. Экспериментальные значения pK_a были сопоставлены с расчетными, полученными с помощью пакета программ PKALC и ACD [2]. Программное обеспечение PKALC оценивает значения констант

ионизации pK_a , используя уравнения Гамета для соответствующих центров ионизации молекул.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800, при толщине поглощающего слоя 1 см.

Для определения констант ионизации водный раствор $4 \cdot 10^{-4}$ М был 10-кратно разбавлен буферными растворами в различном диапазоне pH от 1,87 до 10,71. Полученные УФ-спектры представлены на рис. 1.

Зависимость оптической плотности цефотаксима от кислотности среды при 230 нм представлена на рис. 2.

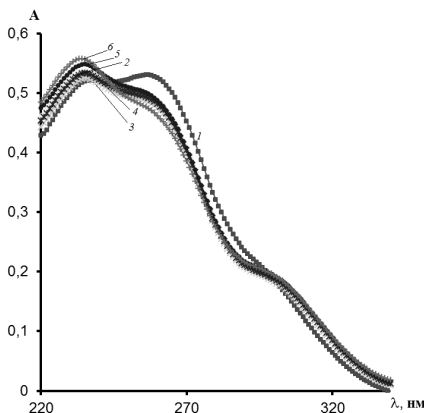


Рис. 1. Спектры поглощения 4×10^{-5} М раствора цефотаксима при различной кислотности, pH: 1 – 1,87; 2 – 2,78; 3 – 3,65; 4 – 4,89; 5 – 7,52; 6 – 10,71

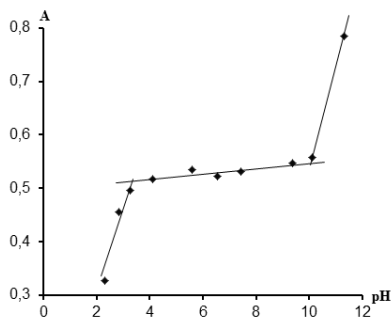


Рис. 2. Зависимость оптической плотности 4×10^{-5} цефотаксима от pH ($\lambda = 230$ нм).

Полученные результаты обрабатывали нелинейным методом для двухосновной кислоты по уравнению (1). Данные из диапазона pH 1,8 – 7,5 обрабатывали по уравнениям (2) и (3):

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{H_2A} [H^+]^2 + \varepsilon_{HA^-} K_1 [H^+] + \varepsilon_{A^{2-}} K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}; \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{HA} [H^+] + \varepsilon_{A^-} K_1}{[H^+] + K_1}; \quad (2)$$

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_{HA}}{\varepsilon_{A^-} - \varepsilon} = \frac{1}{[H^+]} K_1. \quad (3)$$

Установлено, что:

$$\varepsilon_{H_2A} = (1,14 \pm 0,06) \times 10^4 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$$

$$\varepsilon_{HA^-} = (1,31 \pm 0,05) \times 10^4 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$$

$$\varepsilon_{A^{2-}} = (2,32 \pm 0,34) \times 10^4 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$$

где ε_{H_2A} ; ε_{HA^-} ; $\varepsilon_{A^{2-}}$ - молярные коэффициенты поглощения протонированной аминотиазольной группы, депротонированной аминотиазольной группы и депротонированной амидной группы.

Экспериментальные и расчетные значения pK_a по программам PKALC и ACD представлены в табл.1.

Таблица 1.
Экспериментальные и расчетные значения pK_a цефотаксима

Центр ионизации	PK ALC	ACD	pK_a (УФ)
COOH \rightarrow COO $^-$	1,2	2,67 $\pm 0,5$	-
NH $^+$ \rightarrow N (аминотиазол)	2,8 9	3,04 $\pm 0,5$	3,1 \pm 0,1
NH \rightarrow N $^-$ (амид)	16, 27	9,82 $\pm 0,4$	10,7 $\pm 0,2$

Таким образом, была проведена оценка констант ионизации цефотаксима спектроскопическим методом. Полученные экспериментальные значения констант хорошо согласуются с расчетными.

Литература

1. V. Evagelou et al. Determination of the dissociation constants of the cephalosporins cefepime and ceftipime using UV spectrometry and pH potentiometry.// J. Pharm. Biomed. Anal. 31 (2003) 1119-1128.
2. PKALC/PALLAS 2.1 CompuDrug Chemistry Ltd.
3. ACD/LabsTM, pK_a Predictor 3.0, Advanced Chemistry Development Inc.133 Richmond St W. Suite 605. Toronto.
4. J.O. Fubara, R.E. Notari, J. Pharm. Sci. 87 (1998) 1572- 1576.

ВЛИЯНИЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АРГИНИНА И ЛИЗИНА НА ПРЯМОЙ ФАЗЕ ТСХ

Башко Е.С., Ворожейкин С.Б., Перфилова О.А., Штыков С.Н.

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

Аминокислоты, являясь составными частями пептидов, белков, некоторых ферментов и других физиологически-активных соединений, служат основными компонентами живых организмов и играют важнейшую роль в их функционировании. Аминокислоты, необходимые для жизнедеятельности животных и человека, получают промышленным биосинтезом, используя их для производства лекарственных веществ, биологически-активных и кормовых добавок - БАДов. Необходимость контроля качества выпускаемых коммерческих БАДов стимулирует разработку простых и быстрых методов разделения, идентификации и количественного определения аминокислот в различных искусственных коммерческих препаратах. Одним из таких методов является тонкослойная хроматография (ТСХ). Сорбенты и элюенты, применяемые в ТСХ, описаны в ряде монографий [1,2], из которых следует, что для этой цели обычно используют силикагель и токсичные или резко пахнущие неводные органические растворители. В данной работе изучено влияние на разделение аргинина и лизина водных растворов ионных и мицеллярных концентраций анионного поверхностно-активного вещества (АПАВ) – додецилсульфата натрия (ДДС).

Экспериментальная часть

В эксперименте использовали пластинки Sorbfil (сорбент силикагель СТХ-1А, зрнение 5-17 мкм, толщина слоя 110 мкм, размер пластинки 100×100 мм) производства «ЗАО Сорбполимер», Краснодар. Для приготовления подвижных фаз использовали ДДС фирмы Merck. Концентрацию ДДС варьировали в интервале 0.001 – 0.05 М. Стандартные водные растворы аминокислот (1мг/мл) готовили по точной навеске. Пластинки после хроматографирования высушивали и зоны аминокислот идентифицировали по величинам R_f обработкой

поверхности раствором нингидрина при нагревании в сушильном шкафу.

Результаты и обсуждение

Нами изучено влияние следующих факторов на хроматографическое поведение аргинина и лизина: концентрации ДДС, ионной силы раствора и кислотности подвижной фазы (ПФ). Как видно из рис. 1, увеличение концентрации ДДС в ПФ сопровождается тремя эффектами: увеличением подвижности обеих аминокислот, увеличением расстояния между их хроматографическими зонами и большим удерживанием неподвижной фазой более гидрофобного лизина. Таким образом, уверенное разделение аминокислот возможно в интервале концентраций ДДС в ПФ в интервале 0.02-0.04 М. Следует

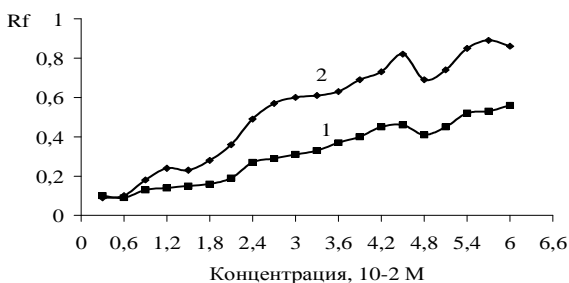


Рис. 1. Влияние концентрации ДДС на подвижность лизина и аргинина
1-Лизин; 2-Аргинин

отметить, что меньшая подвижность более гидрофобного лизина соответствует общей тенденции мицеллярной ТСХ и объясняется гидрофобизацией силикагеля при адсорбции ДДС на поверхности сорбента [3].

Влияние ионной силы раствора на примере лизина показано на рис. 2. Установлено, что с увеличением ионной силы раствора подвижность аминокислот растет, что связано, вероятно, с всаливанием (солюбилизацией) аналита в мицеллу, которая является переносчиком разделяемых соединений. В то же время действие ионной силы уменьшается с увеличением мицеллярной концентрации ДДС, также улучшающей солюбилизацию аналита. Применять концентрации электролита более чем 0.125 М не рекомендуется, так как происходит размывание хроматографических зон.

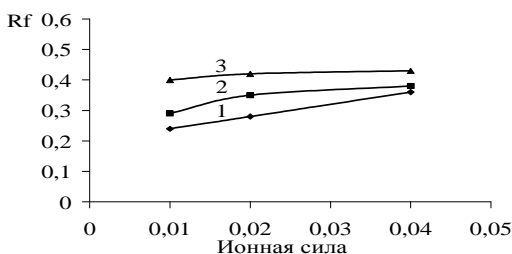


Рис. 2. Влияние ионной силы раствора на подвижность лизина
1-п.ф. ДДС 0,018 М; 2-п.ф. ДДС 0,024 М; 3-п.ф. ДДС 0,03 М

Проверка влияния величины рН подвижной фазы вызвана большим числом основных и кислотных групп в молекулах аминокислот, способствующих реализации в растворе нескольких химических форм с разными сорбционными и солубилизационными свойствами.

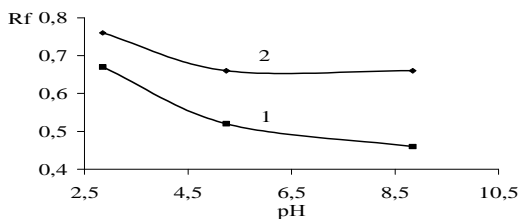


Рис.3. Влияние рН на подвижность лизина и аргинина
1-Лизин; 2-Аргинин

Из рис. 3 следует, что с увеличением рН подвижность аминокислот уменьшается, что связано с диссоциацией карбоксильных групп (перегиб кривых соответствует $pK_{дис}$) и отталкиванием анионов сорбатов от одноименно заряженной мицеллы ДДС. Видно также, что растет ΔR_f , что является положительным фактором, но из-за одновременного увеличения размеров пятен использовать щелочную среду не рекомендуется. Таким образом, проведенное исследование показало возможность использования мицеллярных ПФ на основе ДДС для разделения указанных аминокислот, что было использовано нами для контроля их присутствия в препарате “Фактор роста”.

Литература

1. Красиков В.Д. Основы планарной хроматографии. – СПб.: Химиздат, 2005. – 232 с.
2. Шаршунова М., Шварц В., Михалец Ч. Тонкослойная хроматография в фармации и клинической биохимии: в 2 ч. - М.: Мир. 1980. 621 с.
3. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. // Сорбционные и хроматографич. процессы. 2004. Т.4. Вып..6. С.750-763.

О ВОЗМОЖНОСТИ ИДЕНТИФИКАЦИИ И КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТИАМИН ХЛОРИДА ПО РЕАКЦИИ С ТИМОЛОВЫМ СИНИМ

Карибьянц М.А., Мажитова М.В., Васильковский А.Н.

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

Контроль качества лекарственных средств, широко используемых в медицинской практике совершенно необходим. Для этого необходимы простые, доступные и быстрые во времени методики идентификации и возможного количественного определения различного рода препаратов. Основной целью нашей работы, было исследование возможности применения системы тимоловый синий – тиамин хлорид для идентификации и количественного определения тиамина в его водных растворах.

В работе использовали растворы тиамин хлорида в ампулах (ТМХ) по 1 мл с концентрацией 50 мг/мл. Ампулы вскрывались непосредственно перед работой. Рекомендуемые условия хранения, соблюдены.

$2 \cdot 10^{-4}$ М водный раствор тимолового синего (ТС) готовили по точной навеске красителя марки ч.д.а. В работе использовали аммиачно-ацетатные и солянокисло-ацетатные буферные смеси. рН в готовых аналитических системах контролировали на иономере И-130. Все растворы готовились на бидистилляте. Фотометрирование проводили на приборе ПЭ 5400В, в кювете с расстояниями между свето пропускающими гранями 1см. Для получения спектров светопоглощения оптической плотности растворов снимали в диапазоне длин волн от 400 до 700 нм. Все опыты проводились не менее чем в трех повторах, данные для градуировочной кривой получали приготовлением серий растворов не менее чем в пяти повторах.

С целью исследования влияния тиамин хлорида на спектральные характеристики тимолового синего нами были получены спектры светопоглощения красителя и его же в присутствии витамина в широком диапазоне кислотности среды. Основные спектрофотометрические характеристики системы ТС-ТМХ представлены в таблице 1.

Таблица 1

Основные спектрофотометрические характеристики системы ТС-ТМХ

pH	λ_R , нм	λ_{R-TMX} , нм	$\Delta\lambda$, нм
7	440	440	0
8	440	440	0
9	440	440	0
10	570	430	-140
12	600	590	-10

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что в нейтральных средах введение ТМХ не смещает полосы поглощения реагента, а с уменьшением кислотности среды в присутствии ТМХ возникает значительный гипсохромный эффект, наиболее ярко выраженный при pH 10: $\Delta\lambda$ составляет 140 нм. В этой среде тимоловый синий находится в полностью ионизированном состоянии, в том числе по слабокислотной ОН группе, входящей в сопряженную систему красителя, чем и объясняется его глубокая окраска.

С другой стороны ТМХ содержит в структуре четвертичный атом азота, несущий на себе положительный заряд. По-видимому, значительный гипсохромный эффект, возникающий в системе ТС-ТМХ связан с образованием ионного ассоциата, в результате чего подвижность π -электронов сопряженной системы красителя резко сокращается, что и обуславливает смещение полосы поглощения в коротковолновую область видимой части спектра.

Высокая контрастность реакции тимолового синего с тиамин хлоридом при pH 10 дает возможность использовать ее для идентификации исследуемого витаминного препарата в щелочной среде. Для обнаружения ТМХ по реакции с ТС 1мл раствора красителя помещали в мерную пробирку на 10 мл, добавляли немного буферного раствора с pH 10, после перемешивания вносили 1 мл тиамина, доводили до метки той же буферной смесью и перемешивали. При этом фиолетовая окраска реагента переходила в желтую. В пробирке такого же объема составляли аналогичную систему, но без тиамина, окраски растворов сравнивали. Идентификацию препарата аналогичным способом проводили и капельным методом с применением часового стекла или фарфоровой чашки.

Для выяснения возможности количественного определения тиамин по его реакции с тимоловым синим необходимо было установить характер зависимости оптической плотности системы ТС-ТМХ от концентрации фармацевтического препарата. С этой целью при рН 10 готовили серию растворов с постоянной концентрацией красителя и переменной концентрацией тиамин. После снятия оптических плотностей на λ_{\max} системы (590 нм) строили зависимость $A-C_{\text{ТМХ}}$. Корреляция полученных точек оказалась достаточно удовлетворительной относительно прямой. Закон Бугера - Ламберта-Бэра соблюдается в диапазоне концентрации тиамин от 0,38 мг/мл до 1,88 мг/мл. Для получения калибровочного графика и расчета уравнения градуировочной кривой была приготовлена аналогичная серия в пяти повторях. Расчет уравнения $Y=a+bx_i$ вели по методу наименьших квадратов [1]. Данные для расчета калибровочного графика приведены в таблице 2.

Таблица 2

Данные для расчета параметров линейного калибровочного графика системы ТС-ТМХ

Число опред.	x_i , мг/мл ТМХ введено	y_i , А измер.	x_i^2	y_i^2	$x_i y_i$	Y_i	$y_i - Y_i$	$(y_i - Y_i)^2$
5	0,38	0,304	0,14	0,09	0,12	0,06	0,24	0,06
5	0,75	0,252	0,56	0,06	0,19	0,11	0,14	0,02
5	1,13	0,192	1,28	0,04	0,22	$\frac{0,22}{4}$	-0,03	0
5	1,5	0,111	2,25	0,01	0,17	0,27	-0,16	0,03
5	1,88	0,035	3,53	0	0,07	0,32	-0,29	0,08
$\Sigma 25$	$\Sigma 5,64$	$\Sigma 0,894$	$\Sigma 7,76$ 0	$\Sigma 0,21$ 0	$\Sigma 0,77$ 5			$\Sigma 0,19$

Уточненное уравнение калибровочной прямой с учетом дисперсии параметров a и b имеет вид:

$$Y = [(0,04008 \pm 0,000395) + (0,08760 \pm 0,001273)]x$$

С применением уравнения калибровочного графика было проведено определение тиамин в водных растворах. Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3

Определение тиамин в воде

Введено ТМХ, мл	$C_{ТМХ}$, мг/мл	Оптич. плотность	Найдено	Абс. ошибка	Относ. ошибка, %
1	0,75	0,25	0,77	0,01	1,33
1	0,75	0,25	1,86	0,02	2,67
1	0,75	0,25	0,77	0,01	1,33
1,5	1,13	0,19	1,02	0,06	5,31
1,5	1,13	0,19	1,09	0,03	2,65
1,5	1,13	0,19	1,09	0,06	5,31
2	1,5	0,12	1,61	0,1	6,67
2	1,5	0,12	1,55	0,05	3,33
2	1,5	0,12	1,55	0,05	3,33

Литература

1. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическому и спектрофотометрическому методам анализа /Химия Л. 1968. С 230-236.

СОРБЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАЦИКЛИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИЦЕЛЛ ПАВ

¹Парашенко И. И., ¹Птицкая С. А., ¹Смирнова Т. Д., ¹Штыков С.Н.,
²Жукова Н.Н.

¹Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

²ЗАО «Нита-Фарм»

E-mail: paraschenkoii@mail.ru

Флуориметрическое определение антибиотиков основано на измерении собственной флуоресценции, флуоресценции их комплексов с ионами металлов и сенсibilизированной флуоресценции лантаноидов [1]. Последняя группа методов позволяет понизить предел обнаружения флуориметрического определения на основании реализации эффекта «антенны», состоящего в одновременной передаче одному иону лантаноида энергии возбуждения нескольких доноров. В ранее опубликованных работах [2] предложена флуориметрическая методика определения доксициклина (ДЦ) в растворах, основанная на измерении сенсibilизированной флуоресценции Eu^{3+} в присутствии Фен и мицелл неионогенных ПАВ. Процесс переноса энергии становится необратимым, когда триплетный уровень донора (для тетрациклинов - 20800 см^{-1}) выше излучательного уровня акцептора (для $\text{Eu}^{3+} \text{ } ^5\text{D}_1$ уровень - 19020 см^{-1} , $^5\text{D}_0$ - 17260 см^{-1}) на 1000 см^{-1} и более [3]. Цель настоящей работы заключается в разработке сорбционно-флуориметрической методики определения антибиотика ДЦ, основанной на измерении сенсibilизированной флуоресценции хелата Eu^{3+} -ДЦ-Фен-ПАВ на силикагеле.

ДЦ образует с Eu^{3+} в диапазоне кислотности pH 6.0-7.5 комплекс с соотношением компонентов Eu^{3+} :ДЦ=1:1 [1]. Интенсивность бинарного хелата возрастает в присутствии второго лиганда (ТТА, Фен) и в мицеллярных средах (неионогенных ПАВ).

В качестве сорбентов изучены Silasorb 600 (LC) (15 мкм), Silasorb C8 (LC) (10 мкм), Silasorb C18 (LC) (10 мкм). Максимальная интенсивность сенсibilизированной флуоресценции комплекса наблюдалась на Silasorb 600 (рис.1).

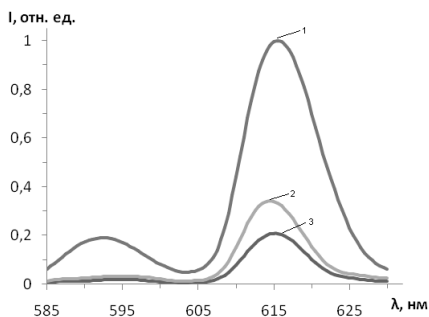


Рис.1. Спектры флуоресценции хелата Eu^{3+} -ДЦ-Тритон X-100 на 1) Silasorb 600, 2) Silasorb C18, 3) Silasorb C8. $c(\text{Eu}^{3+})=3 \cdot 10^{-4}$ М, $c(\text{ДЦ})=3 \cdot 10^{-5}$ М, $c(\text{Тритон X-100})=1 \cdot 10^{-2}$ М, $\lambda_{\text{возб.}}=395$ нм.

Изучено влияние концентрации европия на степень его извлечения. Для этого в сосуды помещали 0,05 г сорбента, добавляли от 5 до 40 мкг Eu^{3+} и буферный раствор pH 7,5. Встряхивали 10 мин и в отобранной аликвоте водной фазы спектрофотометрическим методом [4] контролировали остаточную концентрацию иона лантаноида (табл. 1). Полученные данные использовали для построения изотермы сорбции.

Таблица 1
Зависимость остаточной концентрации Eu^{3+} в растворе от времени контакта раствора с сорбентом

t, мин	1	2	3	5	10	15
C, М	$5,33 \cdot 10^{-6}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$5,28 \cdot 10^{-6}$	$5,05 \cdot 10^{-6}$	$4,78 \cdot 10^{-6}$	$4,95 \cdot 10^{-6}$

Для бинарного хелата Eu^{3+} -ДЦ установлены оптимальные условия сорбции: время контакта сорбента с раствором комплекса (10 мин), температура высушивания (105°C). Интенсивность флуоресценции хелата на сорбенте зависит от кислотности раствора и природы используемого буфера. Максимальная флуоресценция наблюдается в случае сорбции из растворов, содержащих трис-буфер с pH 7,4 – 7,6.

Известно, что в водных растворах бинарного комплекса Eu^{3+} -ДЦ в присутствии второго лиганда, например Фен, наблюдается увеличение интенсивности сенсibilизированной флуоресценции. В процессе сорбции, в отличие от водных растворов, интенсивность флуоресценции смешанолигандных хелатов Eu^{3+} -ДЦ-Фен уменьшается.

Изучено влияние различных типов ПАВ на интенсивность сенсibilизированной флуоресценции сорбируемого на силикагеле хелата Eu^{3+} -ДЦ. Увеличение интенсивности флуоресценции

наблюдается в мицеллярных растворах анионных и неионогенных ПАВ, причем оно максимально в присутствии неионогенных ПАВ (Твин-80, Тритон X-100, Бридж-35) (рис.2).

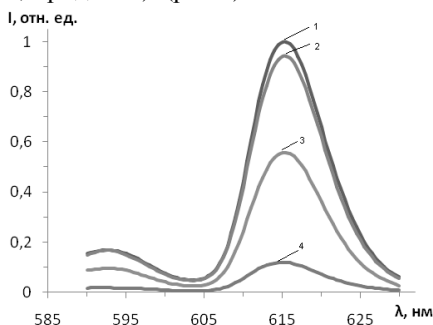


Рис. 2. Спектры флуоресценции систем Eu^{3+} -ДЦ-ПАВ: 1) Тритон X-100, 2) Бридж-35, 3) Твин-80, 4) ДЦС. $c(\text{Eu}^{3+})=3 \cdot 10^{-4}$ М, $c(\text{ДЦ})=3 \cdot 10^{-5}$ М, $c(\text{ПАВ})=1 \cdot 10^{-2}$ М, $\lambda_{\text{возб.}}=395$ нм.

Установлены наблюдаемые времена затухания флуоресценции для комплексов Eu^{3+} -ДЦ в водных и мицеллярных растворах ПАВ, а также на поверхности сорбента. Показано, что время затухания комплексов на сорбенте из водных и мицеллярных растворов в 3,5 и 5 раз, соответственно, больше, чем время затухания комплексов в растворах.

Разработана сорбционно-люминесцентная методика определения ДЦ на силикагеле. В таблице 2 представлены некоторые химико-аналитические характеристики новой методики (табл. 2).

Таблица 2

Некоторые метрологические характеристики флуориметрической методики определения доксициклина ($\lg I = a \cdot pC + b$) для системы Eu^{3+} -ДЦ-Тритон X-100.

Диапазон определяемых концентраций, М	Предел обнаружения, М	R^2	Уравнение градуировочного графика
$3.0 \cdot 10^{-7} - 3.0 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-7}$	0.987	$y = -0.467x + 4.163$

Литература:

- Смирнова Т. Д., Штыков С. Н., Кочубей В. И., Хрячкова Е. И. Оптика и спектроскопия. 2011. Т. 110, № 1, С 65–71.
- Штыков С.Н., Смирнова Т.Д., Неврюева Н.В., Жемеричкин Д.А. Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2009. Т.52. №1. С.39–42.
- Bunzli J.C.G, Piguet C. Chem. Soc. Rev. 2005. 34, 1048–1077.
- Саввин С. Б. Арсеназо III. Атомиздат. М. 1966, с. 256.

БИОИНДИКАЦИЯ И БИОТЕСТИРОВАНИЕ ПОЧВЕННОГО ПОКРОВА УРБОТЕРРИТОРИЙ

Халикова Р.И., Роговая О.Г.

РГПУ им. А.И. Герцена
191186, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48
E-mail: regina21.03@mail.ru

Загрязнение и деградация почвенного покрова городов являются источником загрязнения подземных и поверхностных вод, а так же приводят к поражению и гибели растений. Научной основой для разработки частных методик биоиндикации служат исследования механизмов влияния атмосферных примесей на зелёные растения. Однако получаемые результаты в условиях города представляют собой интегральную оценку неблагоприятного воздействия множества экологических факторов на зеленые насаждения городов.

Для выявления загрязнения почвенного покрова урботерриторий был использован метод биоиндикации древесных зеленых насаждений в сочетании с биотестированием отобранных почвенных проб. Индикаторами были: липа мелколистная (*Tilia cordata* Mill.) по дефектам развития и повреждениям листа и ясень обыкновенный (*Fraginus excelsior* L.) по флуктуирующей асимметрии (ФА) и дефектам развития. Тест-растение - кресс-салат, характеризующийся быстрым прорастанием семян и хорошей всхожестью, которая заметно уменьшается в присутствии загрязнителей. В качестве тест-реакций использовали: всхожесть семян, длину корешков 5-ти дневных проростков и общую биомассу. Семена проращивались на водных почвенных вытяжках, в тройной повторности с контролем по очищенной воде. Математическая обработка полученных данных производилась с помощью статистического пакета Microsoft Excel. Данные были проверены на однородность ряда и достоверность различий.

Исследование проводилось на 20 площадках и включало парковые зоны и внутриквартальные территории, зеленые насаждения вдоль магистралей разного уровня загруженности г.Пушкин и в центре города С.Петербурга.

Результаты биоиндикации показали тенденцию к снижению общей фитомассы кроны в зависимости от увеличения уровня техногенных нагрузок. Максимальное значение выявлено у свободно растущих деревьев Пушкинского района, произрастающих в условиях

минимальных техногенных нагрузок. В условиях повышенного техногенного загрязнения (Центральный район) сложившаяся плотность посадок на количество и фракционный состав фитомассы влияния не оказывает. Имеющаяся тенденция уменьшения размеров листьев древесных растений с увеличением автотранспортной нагрузки подтверждается только для липы мелколистной на средне и сильнозагруженных улицах (снижение фитомассы составляет 10%). Результаты исследований ФА ясеня обыкновенного показали, достоверное превышение различия, между левой и правой сторонами листа в половине всех случаев. Сравнительный анализ ФА ясеня и частоты встречаемости патологий листа липы показал, что данные коррелируют между собой и отражают интенсивность антропогенной нагрузки на урбанизированных территориях районов Санкт-Петербурга.

Водные вытяжки почв слабо варьировались по показателям кислотности (Центральный 5,6 – 6,0 и Пушкинский – 6,0 – 6,5). Биотестирование почв Пушкинского района выявило корреляцию между показателями градуса цветности водных вытяжек и средней массой проростков, что объясняется, вероятно, большим содержанием гумуса в этих образцах почвы.

Энергия прорастания семян, выраженная в процентах к контролю не показала токсичности проб. Достоверно ингибирующее воздействие было выявлено только по показателям длины корешков в точке 9 Ул. Новодеревенская $45,35 \pm 3,68$ см и в точке 1.2 на Петербургском шоссе $47,71 \pm 5,93$ см Пушкинского района и в точках 1.1 Сад Тургенева $40,20 \pm 2,06$ см, в точке 2.4 Александровский сад $42,59 \pm 3,71$ см Центрального района.

Т.о., показано, что данные биотестирования почв могут быть успешно дополнены результатами биоиндикации древесных культур для оценки состояния городских почв. Результаты могут быть использованы для совершенствования градостроительных методов реабилитации урбосистем с помощью озеленения и совершенствования приёмов экологического нормирования с учётом реакции экологических мишеней на действие антропогенной нагрузки. Следующим этапом исследования будет выявление корреляции данных биометодов и геохимического анализа почв.

Литература

1. Багдасарян А. С. Биотестирование почв техногенных зон городских территорий с использованием растительных организмов / Автореф. дисс. докт. биол. наук. – 2005.
2. Биоиндикация загрязнений наземных экосистем / ред. Р. Шуберта. – М.: Мир, 1988.
4. Овчинникова И.Н., Василевская В.Д. Нормирование загрязнения почв на основе концепции критических нагрузок // Экологические системы и приборы, 2003, №12//

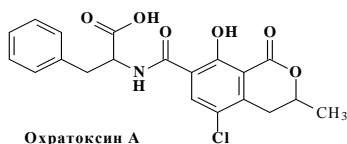
НОВЫЙ ПОДХОД ДЛЯ ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКОТОКСИНОВ ИММУНОХИМИЧЕСКИМ ТЕСТ-МЕТОДОМ

Юрасов Н.А., Бурмистрова Н.А., Русанова Т.Ю.

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

В настоящее время в аналитической химической практике интенсивно разрабатываются и внедряются простые и недорогие методики для быстрого определения токсикантов в объектах окружающей среды и продуктах питания, в том числе опасных для здоровья человека и широко распространенных природных токсикантов - микотоксинов. В странах ЕС и РФ установлены предельно допустимые нормы содержания микотоксинов в пищевых продуктах и кормах. Лишь немногие методы, например, жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС/МС), могут быть использованы для определения содержания наиболее токсичных микотоксинов на уровне ПДК [1]. Однако, низкая оснащенность лабораторий России, а также времязатратность и высокая стоимость анализа делает эти методы недоступными для широкого круга потребителей. Наряду с такими дорогостоящими методами развивается группа неинструментальных методов анализа. Перспективным вариантом этой группы методов являются иммунофилтрационные мембранные тесты. К настоящему времени накоплен опыт по разработке тест-систем для индивидуального определения микотоксинов в режиме «да/нет» (присутствует выше ПДК/отсутствует) [2]. Работы по одновременному определению нескольких микотоксинов, которые часто совместно присутствуют в объектах анализа, с помощью иммунохимических мембранных тестов, в литературе отсутствуют.

Нами разработан подход для одновременного полуколичественного определения микотоксинов на примере двух представителей: зеараленона (ЗЕА) и охратоксина А (ОТА):



Методика анализа основана на нанесении на полимерные мембраны отдельных зон разбавленных специфических к определяемым микотоксинам антител (Ат) (0,8 мкл), последовательном пропускании через мембрану анализируемого экстракта (600 мкл), конъюгата антител с ферментом – щелочной фосфатазой (60 мкл), промывочного раствора (3 раза по 60 мкл фосфатно-солевого буфера), субстрата (120 мкл).

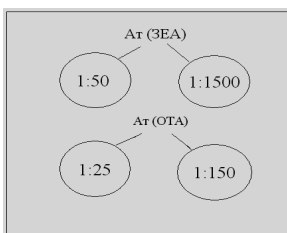


Рис. 1. Схематичное изображение мембраны с пятнами специфических к анализам (ЗЕА, ОТА) антител различного

Принцип анализа заключается в конкуренции за места связывания специфических антител между микотоксином (аналитом) и его конъюгатом с ферментом. Имобилизация на поверхность мембраны специфических антител одного вида с различными разведениями (рис. 1) позволяет проводить полуколичественную оценку содержания микотоксинов в пробе. За счет этого наблюдается развитие или отсутствие окраски антител в определенном диапазоне концентраций микотоксинов (0 - 0.5 ПДК – 2 ПДК). При разработке методики использовали установленные Европейским союзом допустимые уровни содержания ОТА и ЗЕА в пшенице - 5 мкг/кг и 100 мкг/кг, и кукурузе - 5 мкг/кг и 200 мкг/кг, соответственно [3].

Помимо визуальной оценки результатов, которая может содержать большую субъективную погрешность, проводили цифровую обработку сканированного изображения мембран. В качестве оптимальной цветовой характеристики выбран параметр G (насыщенность зеленого), проявивший наибольший отклик на продукт ферментативной реакции по отношению к фоновому сигналу мембраны при пропускании экстракта. В качестве фонового сигнала выбрана величина G, равная 240 для экстракта кукурузы и 245 для экстракта пшеницы. Ниже этих границ пятна визуально детектируются, выше - не проявляются.

Разработка методики совместного полуколичественного определения микотоксинов включала в себя следующие стадии:

- оптимизация условий приготовления мембраны (концентрации вторичных антител - анти-мышинных иммуноглобулинов - и специфичных к аналиту антител);
- выбор условий проведения иммуноанализа в модельных растворах (объемы и состав промывочных растворов, концентрация конъюгата антител с ферментом, время детектирования окраски);

- выбор способа пробоподготовки объекта анализа;
- выбор условий проведения иммуноанализа для индивидуального и совместного определения двух микотоксинов в реальных объектах.

Методика отличается экспрессностью (25 минут для 10 образцов), простотой процедуры пробоподготовки и выполнения анализа. Разработанная тест-методика применена для анализа образцов кукурузы, концентрация микотоксинов в которых определена методом ВЭЖХ-МС/МС (рис. 2, образцы с №№ 1,4,5). Правильность методики подтверждена также методом добавок. При этом добавки на уровнях 0.5ПДК (образец №2) и 2ПДК (образец №3) вводили в образец №1, не содержащий микотоксинов (рис. 2).

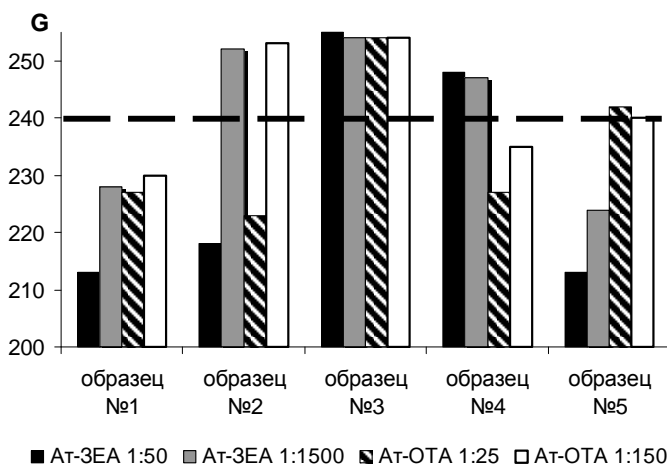


Рис. 2. Результаты одновременного определения ЗЕА и ОТА в экстрактах кукурузы.
Содержание ЗЕА/ОТА (мкг/кг):
№ 1 – 0/0; № 2 – 100/2.5; № 3 – 400/10; № 4 – 174/0. № 5 – 0/11.

Литература

1. Горячева И.Ю., Русанова Т.Ю., Бурмистрова Н.А., Де Саегер С. Иммунохимические методы определения микотоксинов // Журн. анал. химии. 2009. Т.64. № 8. С. 788-806.
2. Burmistrova N.A., Goryacheva I.Yu., Basova E.Yu., Franki A.-S., Elewaut D., Van Beneden K., Deforce D., Van Peteghem C., De Saeger S. Application of a new anti-zearalenone monoclonal antibody in different immunoassay formats // Anal Bioanal Chem. 2009. V. 395. P. 1301-1307.
3. Commission Regulation (EC) No. 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Off. J. Eur. Union L364/5.

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕШАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ВАЛИНА И ЛИЗИНА

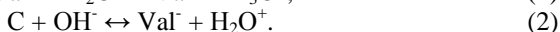
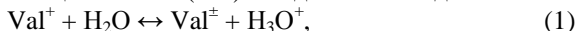
Селифонова Е.И., Новиков А.Н., Чернова Р.К.

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

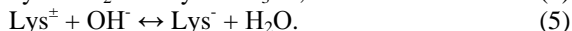
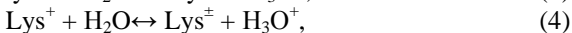
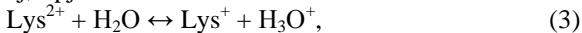
Физико-химические свойства водных растворов индивидуальных - аминокислот к настоящему времени достаточно хорошо изучены. Значительно меньше имеется данных о взаимодействиях компонентов в смешанных растворах альфа-аминокислот, хотя такая информация крайне важна при разделении смесей аминокислот различными методами. В настоящей работе исследована концентрационная зависимость электропроводности, рН и показателя преломления смешанного водного раствора двух L-альфа-аминокислот: валина и лизина. Математическое описание этой зависимости проводилось с помощью дисперсионного анализа .

Для приготовления растворов использованы валин и лизин «х.ч.» без дополнительной очистки и высокоомная деионизованная вода. Значения рН растворов измеряли на иономере рХ-150МП со стеклянным электродом; электропроводность - на лабораторном комплексе «УЛК Химия»; показатель преломления - на рефрактометре Аббе УРЛ-1.

Валин (изоэлектрическая точка 5,96) и лизин (9,74) относятся соответственно к «нейтральной» и «основной» аминокислотам. Уравнения реакций ионизации валина (Val) в воде имеют вид:

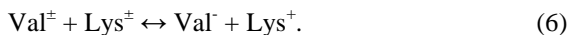


Согласно теории Бренстеда, Val[±] - амфолит, Val⁺ - кислота, Val⁻ - основание. Уравнения ионизации лизина (Lys) в воде могут быть представлены следующими уравнениями:



Цвиттер-ион Lys[±] - также амфолит, но с более выраженной щелочной функцией (рI 9,74) по сравнению с цвиттер-ионом Val[±] (рI 5,96).

В таком смешанном растворе двух аминокислот валина и лизина становится возможной реакция, связанная с переносом протона от цвиттер-иона Val[±] (кислота Бренстеда) к цвиттер-иону Lys[±] (основание Бренстеда) с образованием анионов валина и катионов лизина:



Можно полагать, что химическая реакция (6) должна вносить наибольший вклад в изменение электропроводности раствора, что связано с образованием двух заряженных частиц из двух цвиттер-ионов, и в меньшей степени оказывает влияние на изменение рН и показателя преломления, так как в результате не происходит изменения числа частиц и количества свободных протонов в растворе.

Таким образом, изменение аналитических концентраций лизина и валина в растворе должно приводить к изменению ионного состава смеси, согласно уравнениям (1)–(6), и, как следствие, к изменению физико-химических свойств смешанного раствора.

Концентрации обеих аминокислот в смешанном растворе варьировали в пределах 0–0.5 М на четырёх фиксированных уровнях (0; 0,016; 0,125; 0,500 М).

При обчёте результатов использовалась модель, учитывающая в явном виде главные эффекты отдельных факторов и эффекты их взаимодействий.

$$\mu_{ij} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \varepsilon_{ij}. \quad (7)$$

где μ_{ij} представляет среднее значение измеряемого параметра раствора на фиксированных уровнях фактора А (концентрация валина) и В (концентрация L-лизина); μ – генеральное среднее всех измерений параметра; α_i , β_j , $(\alpha\beta)_{ij}$ – соответственно главные эффекты факторов А и В и эффект парного взаимодействия факторов А и В; ε_{ij} – случайная ошибка эксперимента.

Согласно выражению (7), при отсутствии влияния факторов или двойных взаимодействий на измеряемый показатель в каждом эксперименте отклонения параметров измеряемых свойств от их генеральных средних величин должны обуславливаться только случайной составляющей ε_{ij} , распределённой по нормальному закону, со средней, равной нулю, и дисперсией σ^2 .

Расчёты проводились аналогично с использованием пакета прикладных статистических программ «Statistica 5.1». В табл. 1 представлены сводные результаты дисперсионного анализа электропроводности смешанного раствора валина и L-лизина. Все эффекты, представленные в табл. 1, являются значимыми ($P = 0,999$) и требуют рассмотрения.

Наиболее сильное влияние на величину электропроводности оказывает изменение концентрации лизина в растворе (наибольшее значение F-критерия Фишера), затем изменение концентрации валина и

затем эффект двойного взаимодействия уровней концентраций обеих аминокислот.

Главные эффекты уровней валина и лизина, рассчитанные при генеральной средней электропроводности $1,07 \text{ кОм}^{-1}$, представлены на рис. 1. Отрицательные значения эффектов уровней факторов показывают снижение величины средней электропроводности при фиксировании фактора на этом уровне.

Таблица 1

Экспериментальные результаты (средние значения по двум независимым репликам)

№	Концентрация аминокислоты, М		К, $\text{кОм}^{-1}\text{см}^{-1}$	рН	n
	Val	Lys			
1	0	0	0,009	5,87	1,3330
2	0	0,016	0,262	9,97	1,3329
3	0	0,125	0,485	10,28	1,3353
4	0	0,500	1,525	10,32	1,3350
5	0,016	0	0,012	6,50	1,3330
6	0,016	0,016	0,458	9,56	1,3329
7	0,016	0,125	1,006	10,09	1,3355
8	0,016	0,500	1,601	10,34	1,3355
9	0,125	0	0,046	6,39	1,3352
10	0,125	0,016	0,679	8,98	1,3353
11	0,125	0,125	1,444	9,70	1,3383
12	0,125	0,500	2,425	10,11	1,3342
13	0,500	0	0,096	6,52	1,3402
14	0,500	0,016	0,932	8,30	1,3409
15	0,500	0,125	2,503	9,13	1,3415
16	0,500	0,500	3,614	9,50	1,3499

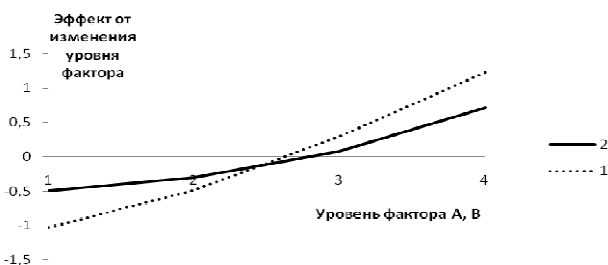


Рис. 1. Зависимость главных эффектов от варьирования уровней факторов А и В (уровни обозначены на оси абсцисс цифрами 1–4): кривые 1 – эффект от изменения концентрации лизина, 2 – эффект от изменения концентрации валина; уровень факторов

А и В отвечает концентрациям компонентов, М: 1 – 0, 2 – 0,016, 3 – 0,125, 4 – 0,5

Рисунок 1 наглядно демонстрирует более сильное влияние уровней лизина на изменение электропроводности, чем влияние уровней валина.

Это может быть связано с ярко выраженным щелочным характером лизина.

На рис. 2 представлен график изменения средних значений электропроводности при различных комбинациях уровней валина и лизина (для двухфакторных взаимодействий).

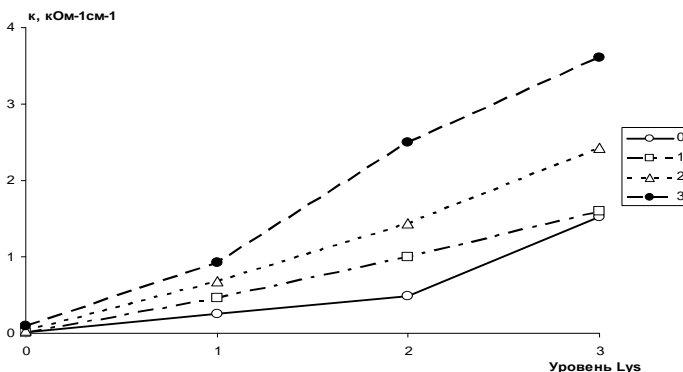


Рис. 2. Влияние изменения концентрации лизина (уровни фактора 0–3) на электропроводность смешанного раствора валина и лизина при различных уровнях концентрации валина. Уровни фактора валина отвечают концентрациям, М: 0 – 0, 1 – 0,016, 2 – 0,125, 3 – 0,5

Основной смысл двухфакторного взаимодействия состоит в неаддитивном влиянии на измеряемую величину одного фактора. Из данных, представленных на рис. 2, можно заключить, что наиболее сильное влияние концентрации лизина на величину электропроводности проявляется при высоких концентрациях валина. Это может означать, что при высоких концентрациях валина становится существенным вклад реакции (6) в процессы ионизации аминокислот. При небольших количествах валина в растворе основные реакции ионизации лизина проходят с участием молекул воды (3)-(5), и их недостаточно для обеспечения высокой электропроводности раствора.

В табл. 2 приведены результаты дисперсионного анализа величины рН смешанного раствора валина и лизина при изменении аналитических концентраций аминокислот.

Здесь также наиболее значимо на изменение рН раствора влияет концентрация лизина. При увеличении содержания лизина среднее значение рН увеличивается, тогда как увеличение концентрации валина снижает среднее значение рН раствора. При этом небольших добавок

лизина достаточно, чтобы создать раствор с величиной рН 9–10, что отвечает области изоэлектрической точки лизина.

Таблица 2

Результаты дисперсионного анализа величин рН раствора Val + Lys

Источник изменчивости дисперсии	Средний квадрат эффекта (MS)	Число степеней свободы (f)	F-критерий Фишера
Val	1,05	3	2,999982
Lys	23,61	3	67,33994
Val + Lys	0,35	9	
Ошибка	0,08	16	

Эффект двойных взаимодействий уровней валина и лизина выражен не столь ярко, как для электропроводности раствора. Это связано с тем, что основную роль в изменении рН среды играют реакции аминокислот с молекулами воды (1)–(5).

В табл. 3 представлены результаты дисперсионного анализа значений показателя преломления смешанного раствора валина и лизина.

Таблица 3

Результаты дисперсионного анализа величин коэффициента преломления раствора Val + Lys

Источник изменчивости дисперсии	Средний квадрат эффекта (MS)	Число степеней свободы (f)	F-критерий Фишера
Val	0,000233	3	2,585834
Lys	0,000094	3	1,041382
Val + Lys	0,00009	9	
Ошибка	0,000615	16	

Таким образом, в результате дисперсионного анализа физико-химических характеристик смешанного раствора валина и лизина можно считать статистически доказанным факт увеличения степени ионизации обеих аминокислот в смеси за счёт переноса протона от цвиттер-иона валина к цвиттер-иону лизина. Этот вывод следует из высокой статистической значимости эффекта двойного взаимодействия уровней концентраций валина и лизина при измерении электропроводности смешанного раствора при минимальном изменении рН и аддитивности показателя преломления раствора.

При высоких концентрациях валина и лизина происходит существенное увеличение электрической проводимости смешанного раствора, которое не может быть объяснено только присутствием более подвижных гидроксид-ионов.

РАДИОЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВОДЫ РЕКИ СЫРДАРЬИ В НИЗОВЬЯХ

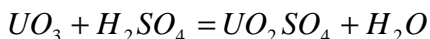
Тасименова Л.В., Жанбеков Х.Н.

Западно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жангир хана
Республика Казахстан, Западно-Казахстанская область
090009, г.Уральск, ул. Жангир хана, 51
E-mail: tasimenova.liliya@mail.ru

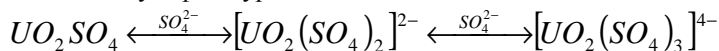
В последнее десятилетие были проведены большие работы по разработке и внедрению на урановых месторождениях в промышленных масштабах при геотехнологической добыче урана - метода подземного выщелачивания (ПВ) Одним из таких месторождений в республике Казахстан является Шу-Сырдарьинский рудный район, в который входят следующие урановые месторождения: Северный и Южный Карамурун, Ирколь, Харасан Северный и Южный, Заречное, Южное Заречное, Асарчик, Жоуткан - все они расположены вдоль реки Сырдарья. В настоящее время метод ПВ применен для всех типов урановых месторождений.

Подземное выщелачивание – метод добычи урана путем избирательного его растворения химическими реагентами из руд на месте их залегания и последующего извлечения из урансодержащих растворов. Наиболее дешевым растворителем является серная кислота.

При кислотном выщелачивании окисленных минералов уран переходит в раствор в виде уранил-иона:



Наряду с сульфатом уранила в жидкой фазе содержатся комплексные сульфаты уранила:



Содержание отдельных сульфатных комплексов в растворе зависит от сложного равновесия, определяемого концентрацией ионов водорода, сульфата, бисульфата, урана. Минимальная концентрация серной кислоты определяется условием поддержания уранил-иона в растворенном состоянии в процессе выщелачивания. Она зависит от рН осаждения шестивалентного урана из сульфатных растворов в присутствии различных анионов при комнатной температуре. Пределы рН осаждения гидроокиси уранила 3,8-5,0, фосфата уранила 1,9-2,5,

арсената уранила 1,3-1,7 (они зависят от концентрации урана, температуры, природы и концентрации других примесей). Присутствие таких примесей, как окисное железо, которое осаждается при более низких значениях pH, чем уран, вызывает осаждение урана за счет окклюзии.

Оптимальной кислотностью для выщелачивания настурана и окисленных урановых минералов является $pH \approx 1,5-2,0$.

Добыча урана сопровождается заметным разрушающим воздействием на окружающую среду, о чем свидетельствуют результаты исследований.

В таблице 1 приведены результаты альфа-бета радиометрического анализа воды реки Сырдарья. Пробы воды отбирались в соответствии с правилами отбора проб речной воды. При отборе проб соблюдали требования, изложенные в рекомендациях [2].

Определение удельной активности альфа- и бета-излучающих радионуклидов выполнен в соответствии с методикой [3].

Таблица 1

Результаты альфа-бета радиометрического анализа

№ п/п	Место отбора проб	АЛЬФА		БЕТА	
		Бк/дм ³	±Бк/дм ³	Бк/дм ³	±Бк/дм ³
1	Байгекум	0,222	0,035	0,104	0,023
2	Шиели	0,319	0,035	0,129	0,025

Анализы выполнены в ЦНИЛ ОАО «Волковгеология»

Основными нормативными документами, регламентирующими действие ионизирующих излучений на здоровье населения являются «Нормы радиационной безопасности» (НРБ-99) [4]. Суммарная удельная α -активность вод, предназначенных для хозяйственно-питьевого водоснабжения населения, не должна превышать 0,1 Бк/дм³, β -активность - 1,0 Бк/дм³.

Нами установлено, что суммарная удельная активность α -излучающих радионуклидов в пробной воде Байгекум превышает ПДК в 2 раза, а в пробной воде Шиели – в 3 раза.

Загрязнение воды реки Сырдарья технологическими растворами за пределами обрабатываемых участков может быть вызвано растеканием технологических растворов за пределы обрабатываемой части месторождения по рудовмещающему и смежным водоносным горизонтам.

Знание закономерностей протекания процессов перевода урана в раствор, направленности и изменения (повышения) солесодержания и соблюдение регламентов технологических процессов являются

основными и решающими условиями предотвращения загрязнения подземных вод.

Из основных закономерностей гидродинамики известно, что вокруг откачных скважин создаются значительные по размерам депрессионные воронки, препятствующие растеканию закачных и продуцирующих растворов. Эта закономерность дополняется важным и обязательным принципом ПВ – соблюдением гидродинамического равенства закачки выщелачивающих и откачки продуктивных растворов.

Но, несмотря на принятие комплекса мер, препятствующих растеканию технологических растворов за контуры обрабатываемых участков, в практике работы предприятий ПВ утечки наблюдаются, хотя носят они временный характер, а по количеству растекающихся растворов - невелики. В связи с этим, необходимо разработать конкретные мероприятия по снижению уровня дозовой нагрузки радионуклидов на население этого региона, что потребует наряду с очисткой воды, усовершенствования технологических процессов разработок руд, уничтожения особо вредных и концентрированных стоков.

Литература

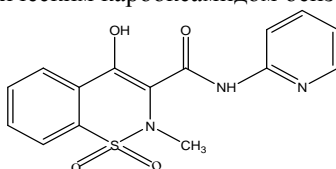
1. Добыча урана методом подземного выщелачивания. – М.: Атомиздат, 1980. – 248 с.
2. Методические рекомендации по отбору, обработке и хранению проб подземных вод. МинГеоСр, ВСЕГИНГЕО. – М., 1990. – 21 с.
3. Методика измерения суммарной альфа- и бета –активности водных проб альфа-бета радиометром УМФ-2000 (рег.№KZ .07.00.00441 - 2005).
4. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99). – Алматы, 2000. – 80с.

НЕКОТОРЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПИРОКСИКАМА

Шестопалова Н.Б., Чернова Р.К., Нервная Г.В.

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

Пироксикам (4-гидрокси-2-метил- N-2-2-пиридинил-2Н-1,2-бензотиазин-3-карбоксамид- 1,1-диоксид) - нестероидный противовоспалительный препарат принадлежит к группе оксикамов и является N-гетероциклическим карбоксамидом бензотиазина:



Он эффективен как болеутоляющее и противовоспалительное средство при ревматоидном артрите, остеоартрите, болевом синдроме различного генеза, в том числе при спортивных травмах. Возможные осложнения: изменения в работе сердечно-сосудистой системы, органов кроветворения, желудочно-кишечного тракта. Поэтому требуется контроль за содержанием пироксикама в биологических жидкостях.

Для качественного и количественного определения пироксикама в различных лекарственных формах и биологических объектах предложен ряд методов анализа, обобщенных в табл. 1.

Таблица 1. Метрологические характеристики методов определения пироксикама

Метод определения	объект	НГОС
ВЭЖХ	Лекарственные формы, плазма, кровь, урина	0,02 мкг/мл
ТСХ	Лекарственные формы	40 нг/мл
Капиллярный электрофорез	Лекарственные формы	0,3 мкг/мл
Спектрофотометрия	Лекарственные формы, плазма	12 мкг/мл
Спектрофлуориметрия	Лекарственные формы	0,01 мкг/мл
Вольтамперометрия	Лекарственные формы	0,1 мкг/мл
Потенциометрия	Лекарственные формы	0,8 мкг/мл

Методом определения пироксикама, рекомендуемым фармакопеей, является потенциметрическое титрование в среде безводной уксусной кислоты с 0,1 М хлорной кислотой в качестве титранта.

Чаще других при определении пироксикама применяют хроматографические и спектрофотометрические методы. В качестве растворителей используются метанол, ацетонитрил, кислотность среды поддерживается с помощью фосфатных буферных растворов. Определения пироксикама методом ВЭЖХ возможно в сильноокислой и сильнощелочной средах.

Способность растворов пироксикама поглощать в ультрафиолетовом диапазоне используется для его идентификации в различных лекарственных формах. Образование окрашенных продуктов реакции пироксикама с Fe(III) и о-фенантролином в слабоокислой среде, с Fe(II) и 2,2-бипиридиллом или с 1,10-фенантролином в кислой среде, а также с ализарином и его аналогами позволяет количественно определять пироксикам в видимом диапазоне длин волн.

Пироксикам обладает флуоресцентными свойствами. При возбуждении длиной волны 330 нм он имеет максимум флуоресценции при 440 нм, что позволяет проводить его определение спектрофлуориметрически в различных лекарственных формах и биологических образцах. Для количественного определения пироксикама используется его способность реагировать с N-бромсукцинимидом и Ce(IV) в сильноокислой среде с образованием флуоресцирующих продуктов реакции.

Достаточно универсальный подход флуоресцентного определения пироксикама основан на окислительно-восстановительной реакции с Ce (IV) в кислой среде с последующей регистрацией интенсивности флуоресценции образующихся ионов Ce (III). Для церия энергетическими уровнями, с которых возможны переходы электронов при люминесценции, являются ${}^2F_{7/2}$, ${}^2D_{5/2}$, ${}^2D_{3/2}$.

В водных растворах при возбуждении светом с длиной волны 210-310 нм люминесцируют ионы Ce (III). Растворы его солей обладают широкими диффузными полосами люминесценции, вызываемыми переходами электронов с оболочки $5d$ на $4f$. Его спектр люминесценции охватывает всю ближнюю ультрафиолетовую область от 313 до 407 нм с максимумом около 355 нм.

Цель настоящей работы заключалась в оценке оптимальных условий проведения реакции окисления пироксикама ионами Ce(IV) в различных средах.

Растворы пироксикама готовили растворением навески препарата в этаноле (95 % и 40 % растворы), смесях этанол и 0,1 М HCl и NaOH. Пироксикам хорошо растворим в этиловом спирте и этаноле с добавлением 0,1 М растворов гидроксида натрия и соляной кислоты. Спектры поглощения растворов пироксикама представлены на рис. 1.

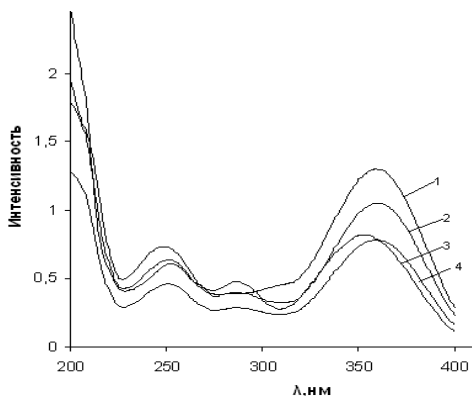


Рис.1. Спектры поглощения пироксикама (20 мг/л) в различных средах:
1 - этанол и 0,1 М HCl, 2- этанол (95%), 3 - этанол (40%), 4 - этанол и 0,1 М NaOH.

В спиртовой среде с добавлением кислоты пироксикам имеет два максимума поглощения (359 и 252 нм), в этаноле и этанольно-щелочном растворе наблюдается три выраженных максимума (359, 286 и 252 нм). Молярные коэффициенты светопоглощения представлены в таблице 2.

Таблица 2. Молярные коэффициенты светопоглощения раствора пироксикама в различных растворителях

растворитель	$\lambda = 359$ нм	$\lambda = 286$ нм	$\lambda = 252$
Этанол (95 % раствор)	17500	6600	10700
Этанол (40% раствор)	13100	4800	7700
Этанол + 0,1 М HCl	21700	-	12200
Этанол +0,1 М NaOH	13600	8000	10200

Установлено, что растворы пироксикама в этиловом спирте и в смеси спирта со щелочью не изменяется в течение месяца при хранении при температуре 4 °С. Поэтому для дальнейших исследований применяли эти растворы.

При увеличении концентрации Се (IV) в растворе интенсивность флюоресценции Се (III) падает, т.к. наблюдается концентрационное

тушение. Дальнейшие исследования проводили при концентрации Се (III) $1 \cdot 10^{-4}$ М.

Увеличение концентрации серной кислоты приводит к увеличению флюоресценции и при концентрации в диапазоне от 0,5 до 1,0 М практически не изменяется. Концентрацию кислоты в растворе 0,75 М считали оптимальной и дальнейшие определения проводили при этих условиях.

В подобранных оптимальных условиях построен график зависимости интенсивности флюоресценции от концентрации пироксикама в растворе, представленный на рис. 2. Прямолинейная зависимость сохраняется в интервале концентраций пироксикама 0,1 - 3 мг/л.

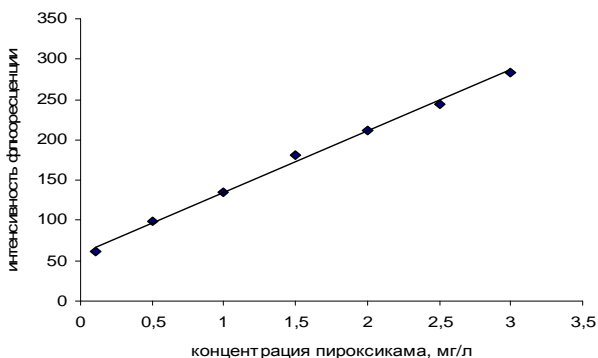


Рис. 2. График зависимости интенсивности флюоресценции от концентрации пироксикама.

Таким образом, реакция окисления пироксикама ионами Се (IV) в серноокислой среде может быть положена в основу его количественного определения в концентрациях 0,1-3,0 мг/л.

ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ С ПОМОЩЬЮ ИНДИКАТОРНОЙ БУМАГИ

Меньшова М.А., Косырева И.В., Крылатова Я.Г.,
Пчелинцева Н.В., Ястребова Н.И.

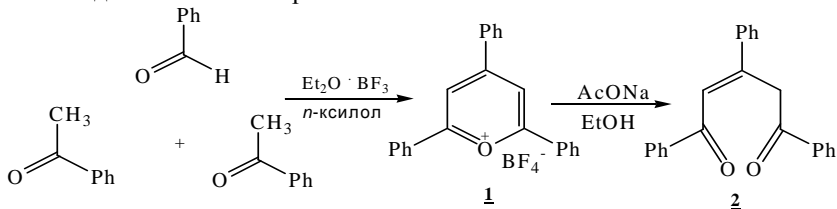
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, Астраханская, 83
E-mail: i_kosyрева@mail.ru

Тест-определение поверхностно-активных веществ (ПАВ) в объектах окружающей среды и промышленных объектах на уровне ПДК является актуальной задачей аналитической химии.

В основу известных тест-определений анионных ПАВ положена реакция образования их ассоциатов с мителеновым синим, толуидиновым синим в хлороформе, с катионом фенантролинового комплекса железа (II) и др. В качестве тест-средств применяют бумаги, порошки, ткани, пленки, таблетки. Диапазон определяемых концентраций – 0,02 - 100 мг/л /1-3/.

Нами предложены индикаторные бумаги с иммобилизованным 1,3,5-трифенил-2-пентен-1,5-дионом **2** для тест-определения некоторых анионных ПАВ.

Синтез 1,3,5-трифенил-2-пентен-1,5-диола **2** осуществлен при последовательном действии на тетрафторборат 2,4,6-трифенилпирилия **1** ацетата натрия в этаноле. Строение соединения **2** доказано на основании данных ИК спектроскопии и ЯМР /4/.



Индикаторную бумагу получали обработкой фильтровальной бумаги раствором 1,3,5-трифенил-2-пентен-1,5-диола **2** в хлороформе. Тест-определение анионных ПАВ основано на реакции образования солей пирилия – додецилсульфат 2,4,6-трифенилпирилия и додецилбензолсульфоната 2,4,6-трифенилпирилия.

Разработанные индикаторные бумаги применены для тест-определения додецилсульфата натрия (ДДС) и

додецилбензолсульфоната натрия (ДДБС) в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-2}$ - $5 \cdot 10^{-4}$ М.

Концентрацию анионных ПАВ определяли визуально по интенсивности окраски бумаги по сравнению со стандартной цветовой шкалой, а также с помощью сканер-технологии (сканер XEROX, параметры сканирования: яркость - 0, контрастность - 0), операционная система Windows XP, по измерению параметров цвета - R, G, B с применением программы обработки изображений Adobe Photoshop CS3.

Разработаны методики тест-определения ДДС с нижней границей определяемых содержаний 0,1 мг/л, ДДБС - 0,2 мг/л. При тест-определении в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-2}$ - $5 \cdot 10^{-4}$ М получены линейные зависимости в координатах параметр цвета В - концентрация (ДДС: $y=11,5 \cdot x + 40$; коэффициент корреляции - 0,994; ДДБС: $y=9 \cdot x + 26$; коэффициент корреляции - 0,995).

Литература

1. Ю.А. Золотов Химические тест-методы анализа / Ю.А. Золотов, В.М. Иванов, В.Г. Амелин - М.: 2002. - 302 с.
2. Вода. Индикаторные системы / В. М. Островская, О.А. Запорожец, Г.К. Будников, Н.М. Чернявская - М.: 2002. - 267 с.
3. Р.К. Чернова, Л.М. Козлова, Н.Б. Шестопалова, Ю.О. Рьянова. Тест-методы определения некоторых органических токсикантов. Известия Саратовского университета. 2008. Т.8. Сер. Химия.Биология.Экология, вып. 2.
4. http://www.sgu.ru/files/nodes/30829/20080802_15-22.pdf.
5. В.Г. Харченко, Н.В. Пчелинцева Способы получения 1,5-дикетонов: Учеб. пособие.-Саратов: Изд-во Сарат. ун-та. 1997. – С.108.

ВЛИЯНИЕ МИЦЕЛЛЯРНЫХ СРЕД НА ОСНОВЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ НА ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА α -АМИНОКИСЛОТ

Джураева О.А., Селифонова Е.И., Пысина М.В.,
Жукова Д. В., Чернова Р.К.

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

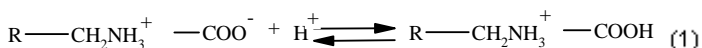
Протолитические свойства реактантов во многом определяют направление и глубину протекающих химических реакций. Изменение среды, как правило, сопряжено с изменением протолитических свойств реактантов.

Рядом исследователей отмечалось влияние мицеллярных сред на протолитические свойства органических реагентов. Описано, в основном, два типа эффектов: депротонирование донорных гетероатомов органических реактантов при образовании ионных ассоциатов с противоионами ПАВ и «кажущийся» сдвиг рК диссоциации кислотных групп. В основном изучались реагенты трифенилметанового ряда - родаминовые красители, тиофлуоресцеин; аминодифосфоновые кислоты. В мицеллярных растворах реагентов было зафиксировано увеличение логарифма констант ионизации.

Протолитические свойства α -аминокислот в супрамолекулярных средах на основе ПАВ систематически не исследовались.

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния ПАВ различных типов на протолитические свойства α -аминокислот, введенных в буферный электролит, на электрофоретическое поведение 9 α -аминокислот и оценка их констант связывания.

Нами было исследовано влияние мицеллярных сред ДДС на значения рК протонизации карбоксильных групп аминокислот:



Для определения констант ионизации исследовались 9 представителей α -аминокислот: с неполярными радикалами – глицин (Gly), валин (Val), лейцин (Leu), изолейцин (Ileu), пролин (Pro); полярными, незаряженными радикалами – серин (Ser), метионин (Met), треонин (Thr); ароматическими – фенилаланин (Phe). Концентрация аминокислоты - 0,01 моль/л, фонового электролита КСl-0,1 моль/л,

концентрация ДДС - 0,1 моль/л. Титрант - 0,1 М НСl. В качестве примера кривых титрования на рис. 1 даны кривые титрования валина.

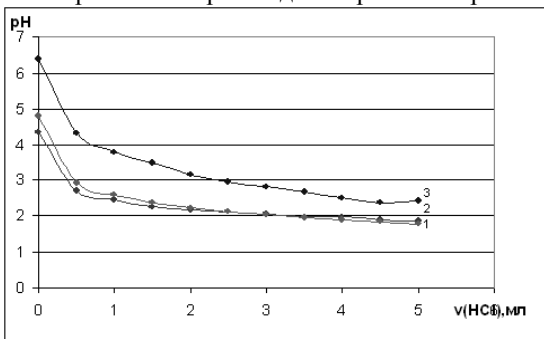


Рис. 1. Примеры кривых потенциометрического титрования валина в разных средах
 1- водный раствор; 2- раствор 0,1 моль/л КСl;
 3- мицеллярный раствор 0,1 моль/л ДДС

Из рис. 1 видно, что кривые титрования для водного раствора и с КСl практически совпадают; кривая для мицеллярного раствора ДДС резко отличается, что свидетельствует о влиянии мицелл ДДС на протолитические свойства кислот (табл. 1).

Таблица 1

Логарифмы констант протонирования аминокислот			
Аминокислота	Водный раствор АК $\lg K_H$	Мицеллярный раствор ДДС $\lg K_H^{app}$	Эффект среды $\Delta \lg K_H = \lg K_H^{app} - \lg K_H$
Gly	2.36	3.96	1.6
Val	2.17	3.96	1.79
Leu	2.23	4.56	2.33
Ileu	2.21	4.24	2.03
Pro	2.22	3.31	1.09
Ser	2.25	3.75	1.5
Met	2.25	4.04	1.79
Phe	2.23	4.86	2.63
Thr	2.46	3.43	0.97

Для всех представителей α -аминокислот наблюдается значительное отклонение константы протонирования в водных растворах от констант протонирования в мицеллярных средах.

Увеличение рК протонирования («кажущийся» сдвиг рК) может быть объяснен связыванием отрицательно заряженной мицеллой ДДС катионов аминокислот и смещением равновесия (1) в сторону протонированной по СООН группе формы аминокислоты. Такое

связывание положительно заряженного иона аминокислоты с мицеллами ДДС может происходить за счет электростатических и гидрофобных взаимодействий.

Для определения констант связывания аминокислот с мицеллами ДДС были исследованы зависимости рК кислот от концентраций ДДС. Проводились титрования 0,01 моль/л растворов аминокислот 0,1 М раствором HCl. В качестве примера, на рис. 2 представлены зависимости рК от концентрации ДДС для ряда аминокислот.

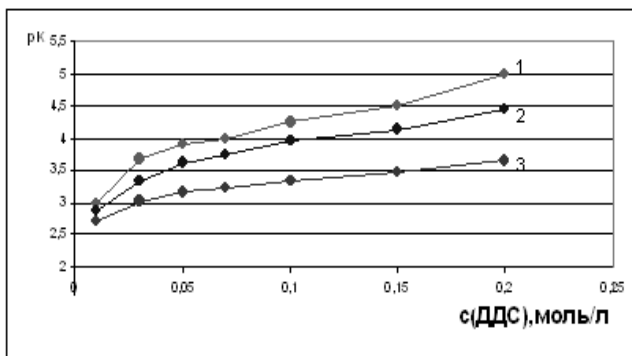


Рис. 2 Графики зависимостей рК от концентрации ДДС
1-изолейцин; 2- валин; 3- серин

На основе полученных данных были рассчитаны константы связывания аминокислот с мицеллами ДДС - $K_{b,HA}$.

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что для лейцина, изолейцина и фенилаланина получены наиболее высокие значения констант связывания (соответственно 8,97; 8,86; 7,59). Несколько меньше значения $K_{b,HA}$ получены для валина и метионина (7,28; 6,48) и еще меньшие значения $K_{b,HA}$ получены для серина, глицина, пролина треонина (4,40; 4,91; 5,20; 6,48 соответственно).

Полученные результаты позволяют объяснить anomальное электрофоретическое поведение ряда α -аминокислот при проведении электрофореза на целлюлозной поддерживающей среде в кислых средах (рН=1,7; 2,6), модифицированных мицеллярными растворами додецилсульфата натрия (ДДС). Так, в отсутствие ДДС, все аминокислоты передвигаются к катоду, являясь катионами в таких кислых средах (равновесие 1). Наличие же мицелл ДДС в буферном электролите резко изменяет электрофоретическое поведение лишь некоторых аминокислот, как это следует из рис. 3

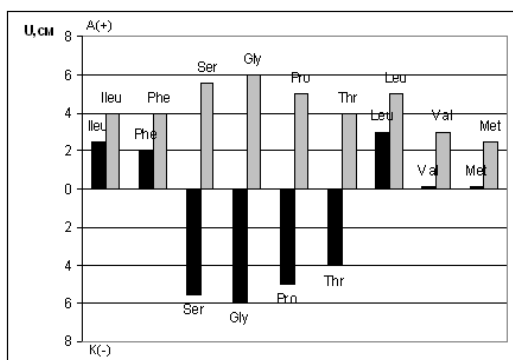


Рис. 3. Электрофоретическое поведение α-аминокислот в водной (□) и в мицеллярной среде ДДС (12 г/л) (■); цитратно-фосфатный буферный электролит, pH=2,6

Как видно из рис. 3 в мицеллярной среде буферного электролита лейцин, изолейцин и фенилаланин изменяют направление движения и вместо катода (без ДДС) движутся к аноду. Такие аминокислоты, как валин и метионин резко уменьшают подвижность, оставаясь на линии старта. По-прежнему продолжают движение к катоду серин, глицин, пролин, треонин.

Можно полагать, что для лейцина, изолейцина и фенилаланина движение к аноду происходит совместно с отрицательно заряженной мицеллой ДДС, что возможно, если имеет место не только электростатическое, но и гидрофобное взаимодействие, приводящее к образованию смешанных мицелл.

Для валина и метионина, которые в основном, остаются на линии старта, также получены достаточно высокие значения $K_{b,HA}$, что свидетельствует о наличии более слабого гидрофобного связывания их с мицеллой ДДС. Однако наблюдается существенное подавление положительного заряда иона аминокислоты зарядом мицелл ДДС.

Для серина, глицина, пролина и треонина $K_{b,HA}$ значительно меньше и наблюдается неизменное движение этих ионов к катоду, что свидетельствует о возможной их локализации в области двойного электрического слоя мицелл ДДС.

Полученные результаты представляют интерес как для целей анализа, поскольку становится возможным разделение групп аминокислот электрофоретическим методом, а также для понимания мембранных биохимических процессов, связанных с поведением аминокислот в живых организмах.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО GaAs-ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРИДОВ

Сатаева С.С., Бурахта В.А.

Западно-Казахстанский инженерно-гуманитарный университет
г. Уральск, пр. Достык-Дружба, 208

Западно-Казахстанский аграрно-технический университет
им. Жангир хана

г. Уральск, ул. Жангир хана, 51

E-mail: sataeva_safura@mail.ru

Одним из актуальных направлений современной аналитической химии является создание электрохимических сенсоров с модифицированной поверхностью. Модифицирование поверхности электрода приводит к улучшению крутизны электродной функции, расширению интервала концентрации, уменьшению времени отклика.

Ранее в работе [1] разработаны и изучены полупроводниковые сенсоры на основе арсенида галлия (GaAs), модифицированные химическим путем, показана возможность их использования в качестве индикаторных электродов в различных вариантах потенциометрического титрования.

Представляло интерес продолжить изучение модифицирования поверхности GaAs-электрода электрохимическим методом и применение его в потенциометрическом анализе.

В настоящей работе исследованы электроаналитические характеристики (крутизна электродной функции, интервал линейности функции, время отклика, воспроизводимость) модифицированных GaAs-электродов. Модифицирование проводили электрохимическим способом путем последовательного выдерживания в 0,1 М растворах нитрата серебра и хлорида калия.

Изучение электроаналитических характеристик GaAs-электродов в растворах ионов серебра показало, что после модифицирования поверхности электроаналитические свойства улучшились. Если крутизна электродной функции GaAs-электрода с необработанной поверхностью составляла $56 \pm 2 \text{ мВ/Аг}$, то после модифицирования увеличилась до $66 \pm 2 \text{ мВ/Аг}$, время отклика сократилось в 3 раза, при этом интервал выполнения прямолинейной зависимости функции остался прежним (10^{-5} - 10^{-1} М). Кривая зависимости потенциала

модифицированного GaAs-электрода от концентрации ионов серебра смещается в область значений потенциалов, характерных для сереброселективного электрода AgСЭ, взятого в качестве стандартного.

GaAs-электрод до и после электрохимического модифицирования поверхности 0,1 М растворами хлорида калия и нитрата серебра изучен в растворах хлорид-ионов. Обработка поверхности электрода приводит к увеличению крутизны электродной функции с $20 \pm 2 \text{ мВ/Сл}$ до $44 \pm 2 \text{ мВ/Сл}$, расширению диапазона линейности электродной функции до 10^{-5} моль/л и уменьшению времени отклика.

Наблюдаемые явления в поведении полупроводникового электрода в растворах Cl^- и Ag^+ можно объяснить специфической сорбцией хлоридов, изменяющей поверхность электрода. В результате электрохимического модифицирования GaAs-электрода 0,1М растворами нитрата серебра и хлорида калия происходит образование электродноактивного слоя хлорида серебра, вследствие чего электрод функционирует, как хлоридселективный электрод (СлСЭ).

Благодаря обнаруженной чувствительности модифицированных электродов из GaAs к ионам Ag^+ и Cl^- позволил использовать их для потенциометрического титрования хлоридов раствором нитрата серебра. Если с немодифицированным GaAs-электродом величина скачка потенциала составила 50 мВ, то после модифицирования поверхности – 110 мВ. Значение потенциала на электроде устанавливается в течение 30 сек. Следует отметить, что величина скачка потенциала для GaAs-электрода с обработанной поверхностью близка к величине скачка потенциала, характерного для СлСЭ.

Результаты, полученные методом прямой потенциометрии и аргентометрического титрования хлоридов с GaAs-электродом позволили провести определение Cl^- - ионов в почвах Карачаганакского газоконденсатного месторождения Западно-Казахстанской области.

В таблице приведены результаты потенциометрического определения хлоридов в почве с СлСЭ и модифицированными GaAs-электродами. Как видно из таблицы, полученные результаты с классическим СлСЭ и GaAs-электродами характеризуются хорошей сходимостью, что позволяет использовать их в равной степени. Проверка по t - и F - критериям показала отсутствие систематической погрешности. Данные эксперимента свидетельствуют о том, что использование модифицированного полупроводникового электрода на основе арсенида галлия позволяет определять хлориды с высокой точностью и надежностью.

Таблица

Результаты потенциометрического определения хлоридов в почвенных вытяжках с СІСЭ и модифицированными GaAs-электродами (n = 4; P = 0,95).

Анализируемый объект	С ± δ, мг/100 г почвы	С ± δ, мг/100 г почвы
	СІСЭ	GaAs (мод.)
Почва (пос. Утва)	13,9±0,1	13,6±0,3
Почва (пос. Успенровка)	26,6±0,1	26,5±0,1

Таким образом, предложенное электрохимическое модифицирование поверхности полупроводниковых электродов из GaAs приводит к улучшению электроаналитических характеристик: увеличению крутизны электродной функции, уменьшению времени отклика, расширению концентрационного диапазона. Проведено потенциометрическое титрование с немодифицированными и модифицированными GaAs-электродами для определения хлоридов в почве нитратом серебра. Использование модифицированных сенсоров позволяет более надежнее фиксировать конечную точку титрования.

Литература

1. Бурахта В.А./ Тез. докл. Всерос. конф. с межд.участием «Сенсор-2000. Сенсоры и микросистемы». – С.-Пб. 2000. С. 317.

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОХРАТОКСИНА А С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ИММУНОАФФИННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

Потанина С.Г., Юрасов Н.А., Русанова Т.Ю., Горячева И.Ю.

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

Охратоксин А (ОТА) относится к природному экотоксиканту, производимому микроскопическими грибами *Aspergillus ochraceus* и *Penicillium viridicatum* и обладающему нефротоксичными, канцерогенными, гепатоксическими и тератогенными свойствами [1]. В связи с этим возникает необходимость контроля пищевых продуктов, напитков, сельхозпродукции, объектов окружающей среды на содержание ОТА.

Чаще всего для определения ОТА используют хроматографические и иммунохимические методы анализа. Однако низкие ПДК ОТА в пищевых продуктах и кормах, а также сложный состав пищевых продуктов и других объектов анализа, требуют предварительного выделения и концентрирования ОТА. В последние годы для решения этой задачи все большую популярность приобретает метод иммуноаффинного концентрирования, основанный на связывании аналита за счет взаимодействия антиген-антитело. Он отличается высокой специфичностью, эффективностью извлечения аналитов из сложных смесей и высокой степенью очистки пробы от мешающих компонентов.

Целью данной работы явилась разработка методики флуориметрического определения ОТА с предварительным иммуноаффинным концентрированием на сорбентах, содержащих специфичные антитела к ОТА. В качестве носителей для иммобилизации антител и последующего использования в качестве сорбентов в иммуноаффинных колонках выбраны два типа материалов: 1) золь-гель материалы на основе алкилсиланов, отличающиеся простотой получения, оптической прозрачностью, твердостью, химической и термической стойкостью, а также обеспечивающие удобный способ включения в них различных биомолекул [2]; 2) бромцианактивированная сефароза 4В, позволяющая легко иммобилизовать на нее антитела за счет ковалентного связывания.

Золь-гель материалы с иммобилизованными антителами получали в две стадии: на первой получали золь на основе тетраметоксисилана (ТМОС) и водного раствора кислоты, а на второй – в реакционную смесь вводили раствор антител, специфичных к ОТА, чтобы предотвратить воздействие на антитела УЗ-облучения и высокой кислотности раствора золя. Кроме того, в реакционную смесь добавляли полиэтиленгликоль для увеличения пористости получаемого материала.

Сефарозный гель с иммобилизованными антителами на ОТА также получали в два этапа: на первом с гелем ковалентно связывали вторичные антигенные антитела, а на втором – к вторичным антителам прививали специфичные к ОТА антитела за счет иммунохимического взаимодействия. Это обеспечивает наибольшую доступность мест связывания антител для аналитов и дает возможность легко варьировать концентрацию специфических антител и регулировать, таким образом, сорбционную емкость сорбента.

Полученные сорбенты с антителами применяли для иммуноаффинного концентрирования ОТА. Для этого сначала иммуноаффинную колонку промывали фосфатно-солевым буферным раствором (ФСБ), затем пропускали 2 мл раствора ОТА различной концентрации в ФСБ, промывали ФСБ и затем пропускали 2 мл элюирующего раствора (ацетонитрила). Для определения концентрации ОТА в пробе до и после колонки и в элюате использовали флуориметрию (прибор RF-5301PC, SHIMADZU). Выбраны оптимальные условия флуориметрического определения ОТА: $\lambda_{\text{возб.}} = 334 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{флуор}} = 445 \text{ нм}$.

Изучено влияние типа сорбента на эффективность концентрирования ОТА. Установлено, что степень извлечения ОТА из водных растворов выше при использовании сефарозного геля с таким же количеством антител по сравнению с золь-гель сорбентом.

В таблице 1 представлены данные по сорбции ОТА на иммуноаффинной колонке на основе сефарозного геля. Как видно из данных таблицы, степень извлечения при повышении концентрации ОТА уменьшается с 40 до 17 %, что говорит о достижении предельной емкости сорбента при данном количестве геля и антител. В дальнейшей работе планируется увеличить сорбционную емкость колонки и степень извлечения ОТА за счёт увеличения толщины слоя геля в иммуноаффинной колонке и концентрации антител. На рис. 1 представлены спектры ОТА в элюате при различной концентрации ОТА в пробе. Наличие корреляции между интенсивностью флуоресценции и исходной концентрацией ОТА свидетельствует о возможности

применения данных иммуоаффинных колонок для извлечения ОТА из различных объектов с последующим флуориметрическим определением.

Таблица 1

Данные по сорбции охратоксина А на иммуоаффинной колонке с сефарозным гелем

С, нг/мл (до колонки)	С, нг/мл (после колонки)	Степень извлечения R, %
2.5	1.5	40
5	3.4	32
10	8.3	17
20	16.5	17

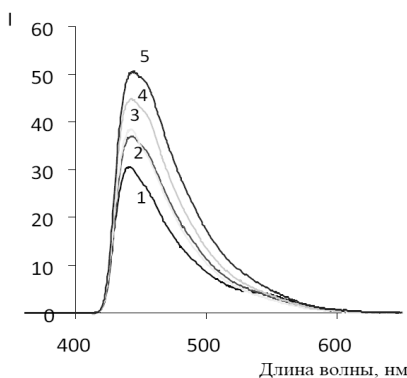


Рис. 1. Спектры флуоресценции охратоксина А в элюате при исходной концентрации в пробе C_{OTA} , нг/мл: 1 - 0, 2 - 2.5, 3 - 5, 4 - 10, 5 - 20.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 11-03-93963-ЮАР_а.

Литература

1. Pfohl-Leszkowicz A., Manderville R.A. Ochratoxin A: An overview on toxicity and carcinogenicity in animals and humans // Mol. Nutr. Food Res. 2007. Vol. 51. № 1. P. 61–99.
2. Русанова Т.Ю., Левина Н.А., Юрасов Н.А., Горячева И.Ю. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9, вып. 3. С. 391–398.

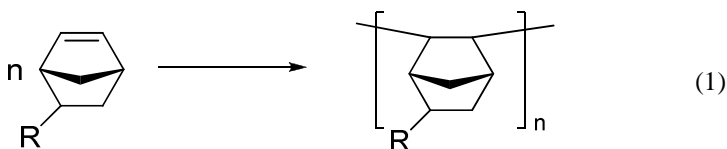
Секция 4
ФИЗИКО-ХИМИЯ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛБИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТ-5-ЕН-2-КАРБОКСИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ СОСТАВА [(acac)Pd(L)₂]/BF₄⁻/BF₃·OEt₂

Белова М.В., Быков М.В., Мисько О.И., Котова А.О., Суслов Д.С.

ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет»
664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1
E-mail: m-belova@bk.ru

Аддитивная полимеризация норборнена и его производных (уравнение 1) протекает с раскрытием двойной связи и приводит к синтезу полимеров, содержащих неизменные бициклические структуры в основной цепи. Такие полимеры характеризуются хорошей термической и химической стабильностью, аморфностью, высокой прозрачностью в ИК, видимой и УФ областях, низким показателем преломления, узкой температурой разложения и низким диэлектрическим коэффициентом. Это обуславливает их широкое применение в качестве покрытий в электронике, субстратов для производства пластических дисплеев, фоторезисторов, оптических линз, а также для разделения газов и производства упаковочных материалов специального назначения [1-3].



Метилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбоксилат (1а и 1б) является важнейшим сополимером улучшающим адгезивные свойства полимерных материалов, используемых в производстве полупроводниковых чипов, а также покрытий для жидкокристаллических дисплеев. Полимеризация этого мономера затрудняется тем, что эндо-изомер (схема, 1б) мономера, составляющий более 50% исходного субстрата, полимеризуется значительно медленней экзо-изомера (схема, 1а). Это обусловлено координацией субстрата через атом кислорода к переходному металлу [4]. В работе [5] методом квантово-химических расчетов было показано, что внедрение двух стерически затрудненных фосфинов в цис-положение к палладию

может приводить к затруднению координации эндо-мономера через атом кислорода к палладию. Таким образом можно разработать высокоэффективный катализатор одинаково эффективно превращающий экзо- и эндо- формы мономера.

Среди палладиевых катализаторов каталитические системы на основе β-дикетонатов палладия и эфирата трифторида бора проявили высокую эффективность в превращении α-алкенов, винилароматических и диеновых углеводородов, а также циклоолефинов ряда норборнена [6-10].

В данной работе представлены результаты тестовых экспериментов по полимеризации метилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбоксилата в присутствии каталитических систем состава [(acac)Pd(L)₂]BF₄/BF₃·OEt₂ (где L – PPh₃, P(i-Pr)₃; P(p-Tol)₃; MeCN; NHBu₂).

Синтез метилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбоксилата проводился по реакции Дильса-Альдера (схема).

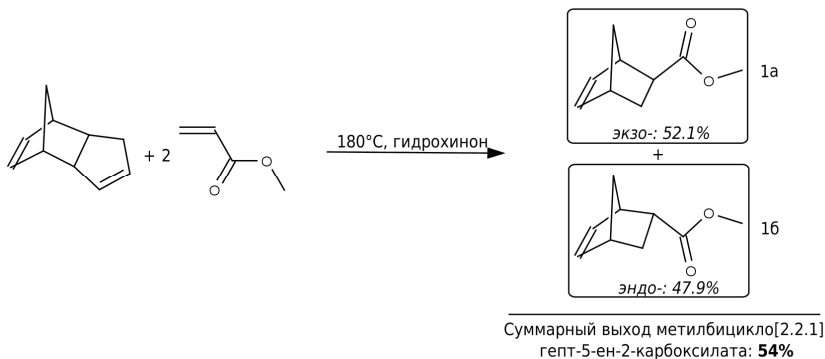


Схема получения метилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбоксилата

Изучено влияние отношения В/Pd, температуры реакции, природы прекурсора на активность каталитической системы [(acac)Pd(L)₂]BF₄/BF₃·OEt₂ (где L – PPh₃, P(i-Pr)₃; P(p-Tol)₃; MeCN; NHBu₂) в реакции аддитивной полимеризации метилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбоксилата. Показано, что наибольшую активность в полимеризации метилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбоксилата проявляют комплексы с фосфиновыми лигандами. Установлено оптимальное отношение сокатализатора к комплексу палладия (В/Pd=20-40). Структура полимеров изучена методами ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии. Полученные значения активности каталитических систем состава

$[(\text{acac})\text{PdL}_2]\text{BF}_4/n \text{BF}_3\text{OEt}_2$ (где L – PPh_3 , $\text{P}(\text{p-Tol})_3$) находятся на одном уровне с лучшими известными катализаторами полимеризации метилбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбоксилата [4].

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы, гос. контракт №14.740.11.0486, а также гранта для поддержки научно-исследовательской работы аспирантов и молодых сотрудников Иркутского государственного университета на 2010-2011 гг.

Литература

1. Маковецкий, К. Л. Каталитическая аддитивная полимеризация норборнена и его производных и сополимеризация норборнена с олефинами // Высокомолек. соед. 2008. Т.50 С. С.1322-1343.
2. Blank F., Janiak C. Metal catalysts for the vinyl/addition polymerization of norbornene // Coord. Chem. Rev. 2009. V.253. P.827-861.
3. Ma R., Hou Y., Gao J., Bao. F. Recent Progress in the Vinylic Polymerization and Copolymerization of Norbornene Catalyzed by Transition Metal Catalysts // J. Macromol. Sci. Part C: Polym. Rev. 2009. V.49. P.249-287.
4. Chun S.-H., Kim W.-K., Yoon S.-C., Lim T.-S. Nobornene – ester based addition polymer and method for preparing the same // Patent 7442752 US. 2008.
5. Kim K.H. et al. New catalyst design for polymerization of norbornene esters by reducing intramolecular interaction // J. Mol. Model. 2003. V.9. P.304-307.
6. Myagmarsuren G., Tkach V.S., Suslov D.S., Shmidt F.K. Palladium-catalyzed dimerization of propene // React. Kinet. Catal. Lett. 2005. V.85. P.197-203.
7. Myagmarsuren G., Tkach V.S., Shmidt F.K., Mohamad M., Suslov D.S. Selective dimerization of styrene to 1,3-diphenyl-1-butene with bis(β -diketonato)palladium/boron trifluoride etherate // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V.235. P.154-160.
8. Ткач В.С., Суслов Д.С., Мягмарсурэн Г., Ратовский Г.В., Шмидт Ф.К. Изомеризация алкенов в присутствии каталитических систем на основе $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ и BF_3OEt_2 // Журн. прикл. хим. 2006. Т.79. №1. С.88-91.
9. Chernyshev M.L., Tkach V.S., Dmitrieva T.V., Ratovskii G.V., Zinchenko S.V., Shmidt F.K. Catalysts based on palladium and boron trifluoride complexes for butadiene telomerization with amines: a role of substrates in the formation of active complex // Kinet. Catal. 1997. V.38. P.527-531.
10. Myagmarsuren G., Lee Ki-Soo, Jeong O-Yong, Ihm Son-Ki. Polymerization of norbornene by novel bis(acetylacetonate)palladium/boron trifluoride etherate catalyst system // Polymer. 2004. V.45. P.3227-3232.

СИНТЕЗ ПОЛИ(П-ДИОКСАНОНА)

Гегель Н.О.*, **Шиповская А.Б.***, **Заремский М.Ю.****

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
4110012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
E-mail: GegelNO@yandex.ru

Полиэфир поли(п-диоксанон) (ППДО) относится к классу синтетических биоразлагаемых полимеров. Биорезорбция ППДО в организме человека и животных протекает, главным образом, гидролитическим способом. Материалы и изделия из ППДО широко применяются в медицине в качестве шовных хирургических мононитей с контролируемым сроком рассасывания [1]. Синтезируют ППДО катионной полимеризацией с раскрытием цикла с использованием в качестве мономера п-диоксанон (ПДО) [2] (схема 1).

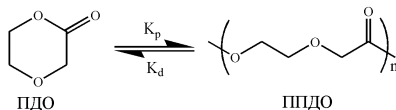


Схема 1. Синтез ППДО.

Целью работы явилась оценка влияния условий проведения процесса полимеризации на степень конверсии ППДО.

Методика синтеза

Использовали мономер-сырец, предоставленный ООО «Медин-Н». Очистку мономера-сырца проводили по методике [3] (схема 2)*.

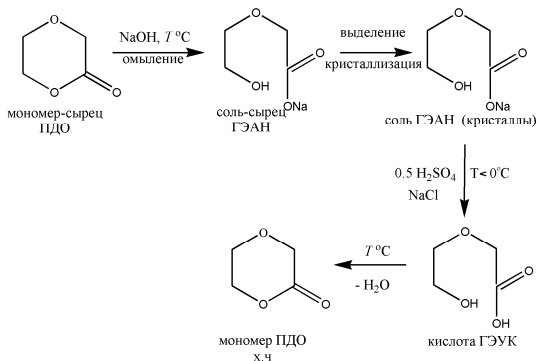


Схема 2. Синтез ПДО.

*Синтез ПДО квалификации х.ч. проводили в лаборатории ООО «Саратовский завод акриловых полимеров «АКРИПОЛ»

Смесь солей гидроксизтоксиацетатанатрия (ГЭАН) двукратно очищали от примесей перекристаллизацией ацетоном до получения ГЭАН с температурой плавления 206-210°C [3]. Из очищенного полупродукта получали 2-гидроксизтоксиуксусную кислоту (ГЭУК). Для этого ГЭАН растворяли в 0.5 М H_2SO_4 в присутствии NaCl и выдерживали при комнатной температуре в течении 20 минут. Затем смесь оставляли при $T < 0^\circ C$ на 24 часа для связывания реакционной воды. Супернатант отфильтровывали, осадок промывали диоксаном. Полученный ПДО дополнительно очищали двукратной перегонкой из раствора в диоксане на роторном испарителе. Температура плавления ПДО оказалось равной 25-27°C, что позволило отнести синтезированный мономер к веществам со степенью чистоты х.ч.

Синтез ППДО проводили по методике [2]. В качестве катализатора использовали $Sn(Oct)_2$. Его выбор обусловлен тем, что он разрешен для применения в синтезе полимеров медико-биологического назначения для хирургии, внутреннего протезирования и т.п. В стеклянную пробирку помещали ПДО и $Sn(Oct)_2$. Растворенные газы и летучие вещества отгоняли под вакуумом. Полимеризацию проводили в трех режимах: в термощкафу при температурах $T = 80^\circ$ (образец 1) и $120^\circ C$ (образец 2) в течении 6 и 24 часов соответственно, а также в дифференциальном микрокалориметре ДАК-1.1А при $T = 120^\circ C$ (образец 3) в течении суток. По окончании времени полимеризации пробирку вскрывали, содержимое растворяли в хлороформе и высаживали в метанол при перемешивании. Полученную взвесь оставляли при $T = 3-5^\circ C$ до полного оседания частиц, затем центрифугировали в течении 5 мин со скоростью 1200 об/мин. Полученный полимер выдерживали в вакуумном шкафу для удаления растворителя. Степень конверсии рассчитывали весовым методом. Во всех случаях полученный ППДО представлял собой белый порошок со специфическим запахом.

Методы анализа

Температуру плавления определяли методом дифференциально-термического анализа на приборе «Дериватограф» в интервале температур $T = 25-500^\circ C$ со скоростью нагрева 2.5 град/мин, эталон – прокаленная окись алюминия.. Спектры ЯМР¹H снимали на ЯМР-спектрометре NB System 400 MHz Varian.

Характеристическую вязкость определяли в вискозиметре Capon-Ubbelode с диаметром капилляра $d = 0.54$ см по стандарту ASTM D 4603-91. Концентрация анализируемого раствора полимера в гексафторизопраноле составила 0.1 г/дл.

Экспериментальная часть

Строение полученного полимера и соответствие его химической структуре ППДО было доказано ЯМР¹H спектроскопией. В спектре ЯМР¹H присутствуют сигналы протонов триплета группы CH₂ (4.18, т., J = 4.2 Гц), CH₂ (3.67, т., J = 4.4 Гц), синглет группы CH₂ (4.13, с).

Параметры процесса полимеризации ППДО приведены в таблице.

Таблица

Параметры процесса полимеризации ППДО

Обра зец	Термокамера	Катализатор	Температура, С	Время, ч	Степень конверсии, %
1	Термошкаф	Sn(Oct) ₂	80	6	2
2			120	24	40
3	Микрокалориметр		120	24	60

Видно, что наибольшая степень конверсии достигается при проведении процесса полимеризации в микрокалориметре при $T=120^{\circ}\text{C}$ в течении суток (образец № 3).

Для характеристики физико-химических свойств ППДО определяли температуру плавления и характеристическую вязкость.

Температура плавления полиэфира оказалась равной $94-96^{\circ}\text{C}$. Значение характеристической вязкости разбавленного раствора ППДО в гексафторизопропоноле составило 1.91 дл/г. Полученные данные позволяют охарактеризовать синтезированный ППДО как химически чистый полимер со сравнительно небольшой молекулярной массой.

В дальнейшем планируется оптимизация параметров для увеличения степени конверсии процесса полимеризации и молекулярной массы полимера.

Литература

1. Hideyuki A., Yoshikatsu S., Method of producing poly(p-dioxanone), poly (p-dioxanone) monofilaments and method for producing the same // U.S. Patent 6448367. 2002.
2. Nishida H., Yamoshita M., Endo T., Tokiwa Y. Equilibrium Polymerization Behavior of 1,4-Dioxan-2-one in Bulk // Macromolecules. 2000. V.33. P.6982–6986.
3. Nakatami S., Matsumoto T., Nacahara Y., Akieda H., Ishitoku T. Purified salt of beta-hydroxyethoxy acetic acid, purified 2-p-dioxanone, and manufacturing method therefor // U.S. Patent 6384241. 2002.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ХИТОЗАН-ВОДНОКИСЛОТНЫЕ ПАРЫ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Юсупова К.А., Фомина В.И., Шиповская А.Б.

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

Хитозан – биологически активный полисахарид широко применяется в медицине, фармакологии и косметологии в виде концентрированных растворов, пленок, гелей, волокна и композиций на их основе [1]. В этих приложениях используют высокомолекулярные образцы полимера, растворимые в воднокислотной среде. В воде хитозан ограниченно набухает, что затрудняет его переработку и расширение областей применения. В этой связи актуальны разработки новых способов получения водорастворимых форм хитозана. Ранее методом сорбции паров растворителя конденсированной фазой хитозана нами были получены растворимые в воде образцы высокомолекулярного хитозана [2, 3]. Высказано предположение, что растворимость модифицированных образцов обусловлена образованием полимерной соли [3].

Цель настоящей работы – изучение взаимодействия в системе высокомолекулярный хитозан–воднокислотные пары методом потенциометрического титрования.

Использовали порошкообразный образец хитозана со средневязкостной молекулярной массой $\overline{M}_\eta = 200$ кДа, степенью деацетилирования 82.0 мольн.%, влажностью 6.5 мас.% производства ЗАО «Биопрогресс», уксусную кислоту концентрации $C_{\text{УК}} = 0.33\text{N}$, соляную кислоту $C_{\text{HCl}} = 0.1\text{N}$, раствор едкого натрия $C_{\text{NaOH}} = 0.03\text{N}$ и дистиллированную воду.

Водорастворимые производные хитозана получали путем обработки воздушно-сухого порошка полимера парами над 0.33N раствором уксусной кислоты в герметически закрытом сосуде. Количество сорбируемых паров определяли весовым методом. Процесс характеризовали степенью сорбции паров $\alpha = [(m - m_0) / m_0] \cdot 100$ (мас.%), где m_0 и m – массы воздушно-сухого и набухшего полимера соответственно. В работах [2, 3] установлено, что минимальное значение степени сорбции паров над растворами уксусной кислоты,

обеспечивающее растворимость полимера в воде, составляет 180 ± 5 мас.%. Поэтому для исследования выбраны модифицированные образцы хитозана с $\alpha > 180$ мас.%.

Как правило, методом потенциометрического титрования определяют степень деацетилирования хитозана – важнейшую характеристику полисахарида, во многом определяющую его физико-химические и биохимические свойства.

В настоящей работе этот метод использовали для исследования солеобразования модифицированных образцов. Потенциометрическое титрование проводили на рН-метре марки рН-150МИ. В приборе использовалась система с основным (стеклянным) и вспомогательным (хлорсеребряным) электродами, точность измерения рН составила ± 0.01 . Исходный и модифицированные образцы хитозана растворяли в 0.1N соляной кислоте. Катионные звенья хитозана находились в солевой форме, поэтому в качестве титранта использовали 0.03 N раствор едкого натрия. Титровали до $\text{pH} \approx 11$ по методике из работы [4]. По полученным данным строили зависимость $\text{pH} = f(V)$, где V – объем расходуемого в процессе титрования раствора NaOH.

Примеры интегральных кривых $\text{pH} - V$ приведены на рис.1. Первый перегиб кривой $\text{pH} = f(V)$ по оси абсцисс соответствует избыточному количеству V_1 соляной кислоты в растворе, второй – объему V_2 , эквивалентному концентрации кислоты, связанной с аминогруппами хитозана. Объем раствора NaOH, соответствующий нейтрализации протонированной формы аминогрупп хитозана, определяли как $\Delta V = (V_2 - V_1)$.

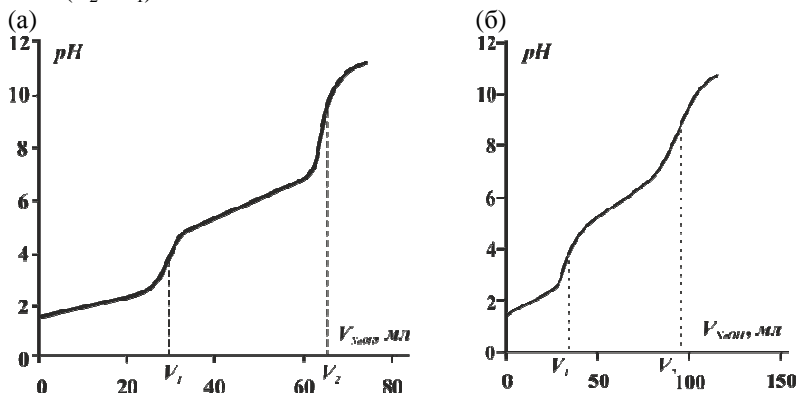


Рис. 1. Результаты потенциометрического титрования образцов хитозана: (а) – исходного, (б) – модифицированного в парах над раствором уксусной кислоты $C_{\text{ук}} = 0.33\text{N}$, $\alpha = 190$ мас.%.

На рис.2 показана кинетика сорбции порошкообразным хитозаном водных и водно-кислотных паров. Видно, что в парах воды полимер ограниченно набухает и величина степени сорбции достигает равновесного значения (кривая 1). При выдерживании хитозана в парах над раствором 0.33N уксусной кислоты не только возрастает максимальное значение α , но и прослеживается тенденция к неограниченной кинетике сорбции паров полимером (кривая 2).

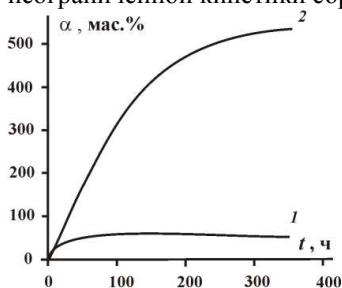


Рис. 2. Кинетика сорбции хитозаном паров воды (1) и паров над 0.33 N раствором уксусной кислоты (2).

Этот экспериментальный факт свидетельствует о том, что полимер сорбирует не только пары воды, но и уксусной кислоты. Учитывая более высокую скорость диффузии паров воды [5], можно предположить, что в процессе модифицирования полимера в воднокислотных парах происходит гидратация хитозана, а затем, по мере сорбции уксусной кислоты, протонирование аминогрупп в макромолекулах, т.е. образование полимерной соли.

Действительно, в результате обработки образцов парами над раствором кислоты получали водорастворимые формы хитозана, что, вероятнее всего, обусловлено образованием солевой формы полимера. Для подтверждения этого предположения провели потенциометрическое титрование исходного и набухших образцов. Результаты представлены на рис.1 и 3, в таблице.

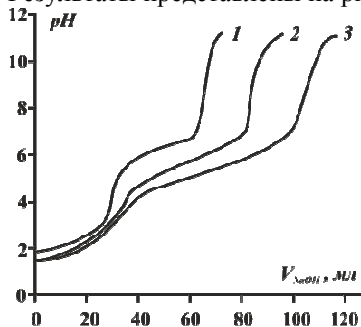


Рис. 3. Интегральные кривые потенциометрического титрования образцов хитозана: исходного (1) и модифицированных в парах над раствором уксусной кислоты $C_{ук} = 0.33N$, $\alpha = 190$ (2) и 530 мас.% (3).

Таблица

Данные потенциометрического титрования исходного
и модифицированных образцов хитозана

Характеристика образца		Объем NaOH, пошедший на титрование связанной кислоты ΔV , мл
№	Степень сорбции α , мас. %	
1	–	25
2	190	57
3	530	77

Из анализа результатов рис.1 и 3 следует, что кривые потенциометрического титрования как исходного, так и модифицированных образцов с разной α аналогичные. Отличием является разность объемов щелочи ΔV , пошедшей на титрование связанной кислоты. При этом ΔV увеличивается с ростом степени сорбции модифицированного полимера (табл.).

Суммируя полученные данные можно заключить, что образцы, набухшие в воднокислотных парах, содержат большее количество кислоты, чем необходимо для протонирования аминогрупп у исходного образца хитозана. Данный факт подтверждает наше предположение о том, что в процессе модификации в парах водно-кислотной среды полимер сорбирует воду и уксусную кислоту.

Следует также отметить, что модифицированные образцы хитозана приобретают не только растворимость в воде, но и другие новые свойства, проявляющиеся в полиэлектролитном характере макромолекул полимера в водных растворах и их высокой вязкости [6]. Данный метод можно считать новым способом получения высокомолекулярного хитозана в солевой форме.

Литература

1. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихорева, В.П. Варламова. М.: Наука. 2002. 368 с.
2. Пат. 2263681 РФ. МПК⁷ С 08 В 37/08. Способ получения водорастворимых производных хитозана.
3. Шиповская А.Б., Фомина В.И., Солонина Н.А., Тимофеева Г.Н. // Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана: Матер. VIII Международ. конф. М.: Изд-во ВНИРО. 2006. С.157-160.
4. Вихорева Г.А., Горбачева И.Н., Гальбрайт Л.С. // Хим. волокна. 1994. №5. С.37-45.
5. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. Л.: Химия. 1974. С. 182.
6. Фомина В.И., Солонина Н.А., Шиповская А.Б. // Структура и динамика молекулярных систем: Электрон. журн. Казань: Изд-во КГУ. 2007. Вып.1. С.304-307.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА, ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА И ИХ СМЕСЕЙ В ЕДИНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Орозалиев Э.Э., Козырева Е.В., Шиповская А.Б.

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

Такие уникальные физико-химические и биохимические свойства хитозана (ХТЗ), как антибактериальная активность, биосовместимость с дермальными тканями, способность к биодеградации и др., предопределяют использование данного полимера в медицине и биофармацевтике. Одним из способов расширения областей медико-биологического применения ХТЗ является получение материалов формованием из растворов смесей этого полимера с другими высокомолекулярными соединениями [1, 2]. В этой связи, исследование свойств растворов смесей полимеров в едином растворителе позволяет ориентироваться при выборе условий для получения материалов и изделий с заданными свойствами.

Целью работы явилось исследование некоторых физико-химических свойств разбавленных растворов ХТЗ, полиэтиленоксида (ПЭО) и их смесей в уксусной кислоте.

Для исследования выбраны порошкообразные образцы ХТЗ молекулярной массы 200 кДа (ЗАО «Биопрогресс» г. Щелково) и ПЭО молекулярной массы 5000 кДа («SIGMA – ALDRICH»). В качестве растворителя использовали 2%-ную уксусную кислоту. Исходные растворы ХТЗ и ПЭО концентрации $C = 0.25$ г/дл готовили растворением навески порошка полимера в растворителе в течение 1 сут. Растворы смесей ХТЗ и ПЭО получали путем смешения исходных растворов полимеров в рассчитанных соотношениях, при этом общая концентрация полимеров в растворе составляла 0.25 г/дл.

Вискозиметрические измерения свежеприготовленных растворов (интервал концентраций $0.08 \geq C \geq 0.021$ г/дл) проводили в вискозиметре Убеллоде с диаметром капилляра 0.56 мм при $T = 25^\circ\text{C}$. Перед измерением растворы фильтровали через фильтр Шотте №160. Время истечения раствора (η) и растворителя (η_0) определяли экспериментально. Затем рассчитывали отношение вязкости (η/η_0) и число вязкости ($(\eta - \eta_0)/(\eta_0 \cdot C)$). Предельное число вязкости $[\eta]$ определяли графической экстраполяцией прямой $((\eta - \eta_0)/(\eta_0 \cdot C)) = f(C)$ к условию $C \rightarrow 0$. Поверхностное натяжение (σ) растворов измеряли на

сталагмометре, водородный показатель (рН) – на рН - метре рН–150 МИ, электропроводность (κ) – на кондуктометре АНИОН 4100.

Значения рН, поверхностного натяжения и электропроводности уксуснокислотных растворов ХТЗ, ПЭО и смесей ХТЗ:ПЭО концентрации $C = 0.25$ г/дл представлены в таблице.

Таблица

Физико–химические параметры разбавленных растворов ХТЗ, ПЭО и их смесей $C=0.25$ г/дл в 2%-ной уксусной кислоте

Компонентный состав раствора	Физико–химические параметры			
	рН	σ , эрг/см ²	$\kappa \cdot 10^{-3}$, См/см	$[\eta]$, дл/г
ХТЗ	3.1	67.1	0.87	12.8
ХТЗ:ПЭО (99:1)	3.1	68.5	0.85	12.0
ХТЗ:ПЭО (97.5:2.5)	3.1	64.7	0.86	12.0
ХТЗ:ПЭО (95:5)	3.1	62.0	0.86	11.5
ХТЗ:ПЭО (70:30)	3.3	57.8	0.73	10.8
ХТЗ:ПЭО (50:50)	3.3	57.2	0.69	8.4
ХТЗ:ПЭО (30:70)	3.3	56.8	0.69	7.3
ХТЗ:ПЭО (15:85)	3.2	56.8	0.75	8.2
ПЭО	2.9	59.2	0.81	8.8

Из таблицы видно, что значения величин рН, поверхностного натяжения и электропроводности растворов ХТЗ, ПЭО и их смесей в соотношении компонентов 99:1 – 15:85 изменяются. При этом можно выделить область составов ~50:50 – 30:70, в которой величина рН достигает максимального значения, а величины σ и κ – минимального.

На рис.1 приведена концентрационная зависимость числа вязкости растворов ХТЗ, ПЭО и смесей ХТЗ:ПЭО в соотношении компонентов 99:1, 97.5:2.5, 95:5, 70:30, 50:50, 30:70 и 15:85.

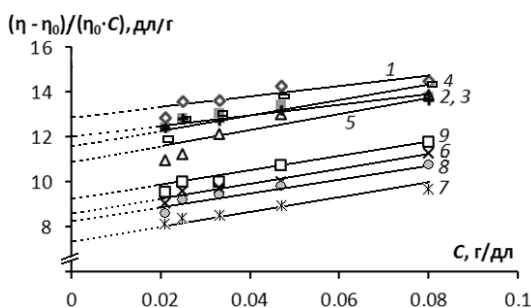


Рис.1. Концентрационная зависимость числа вязкости растворов индивидуальных ХТЗ, ПЭО и их смесей в 2%-ной уксусной кислоте: 1 – ХТЗ, 2 – ХТЗ:ПЭО = 99:1, 3 – ХТЗ:ПЭО = 97.5:2.5, 4 – ХТЗ:ПЭО = 95:5, 5 – ХТЗ:ПЭО = 70:30, 6 – ХТЗ:ПЭО = 50:50, 7 – ХТЗ:ПЭО = 30:70, 8 – ХТЗ:ПЭО = 15:85, 9 – ПЭО.

Значения предельного числа вязкости представлены в таблице, зависимость $[\eta]$ от содержания ХТЗ в смеси – на рис.2. Видно, что во всем диапазоне составов смесей ХТЗ:ПЭО значения величины $[\eta]$ оказываются ниже аддитивных значений. Наибольшее отклонение $[\eta]$ от аддитивной прямой наблюдается для смесей ХТЗ:ПЭО с соотношением компонентов ~50:50 – 30:70.

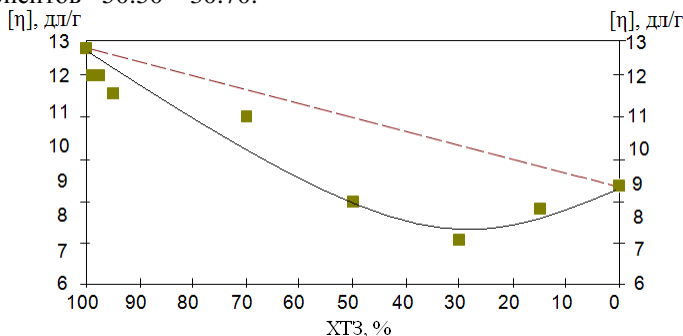


Рис.2. Зависимость предельного числа вязкости разбавленных растворов ХТЗ, ПЭО и их смесей в 2%-ной уксусной кислоте от содержания ХТЗ в смеси.

Известно, что по характеру изменения предельного числа вязкости разбавленных растворов смесей полимеров можно предполагать о возможном взаимодействии макромолекул в растворе. «Отрицательное отклонение» значений $[\eta]$ растворов смесей от аддитивных может быть обусловлено образованием в растворе разноименных макромолекул ХТЗ и ПЭО компактных смесевых комплексов, гидродинамический объем которых меньше объема макромолекулярного клубка индивидуальных полимеров. Одним из доказательств данного предположения может служить зависимость pH , σ и α растворов от состава смеси ХТЗ с ПЭО (таблица).

Таким образом, исследование физико-химических параметров разбавленных растворов ХТЗ, ПЭО и их смесей в 2%-ной уксусной кислоте позволило установить, что значения величин pH , σ , α и $[\eta]$ растворов смесей ХТЗ:ПЭО отличаются от таковых для индивидуальных полимеров.

Литература

1. Внучкин А.В. Физико-химическое исследование совместимости хитозана с поливиниловым спиртом и полиэтиленоксидом в растворах и пленках // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. 2009. 16 с.
2. Краюхина М.А. Полиэлектродитные комплексы ХТЗ: формирование, свойства и применение // Успехи химии. 2008. №77. С.854–869.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ УКСУСНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ХИТОЗАНА

Юкина О.В., Козырева Е.В., Шиповская А.Б.

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

Известно, что растворы хитозана (ХТЗ) характеризуются нестабильностью вискозиметрических свойств во времени. Одни исследователи считают, что существенное уменьшение вязкости этих растворов при хранении в статических условиях связано с деструкцией макромолекулярных цепей ХТЗ по гликозидным связям [1, 2], другие – с изменением конформации макромолекул, а также с образованием и разрушением их ассоциатов в результате структурных перестроек системы [3-5]. Поскольку однозначного обоснования причины эффекта падения вязкости растворов ХТЗ с течением времени до сих пор нет, представляет интерес исследование кинетики изменения вязкости в комплексе с другими физико-химическими свойствами раствора полимера.

В настоящей работе изучали концентрационную зависимость коэффициента поверхностного натяжения (σ) и кинетику σ уксуснокислых растворов ХТЗ.

Для исследования выбран промышленный образец ХТЗ с молекулярной массой 200 кДа, степенью деацетилирования 82 мольн.% производства ЗАО «Биопрогресс» (г. Щелково). В качестве растворителя использовали 2%-ую уксусную кислоту. Исследовали растворы концентрации $C=0.1-0.75$ г/дл: свежеприготовленные и хранившиеся в статических условиях 7, 14, 21 и 28 суток. Коэффициент поверхностного натяжения растворов ХТЗ измеряли на сталагмометре по стандартной методике. Перед измерением растворы фильтровали через фильтр Шотте № 160. Экспериментально определяли число капель (n) жидкости, образующихся при ее истечении через изогнутый капилляр $d=0.6$ мм сталагмометра, а также время истечения (t) из капилляра фиксированного объема этой жидкости. Для каждой порции раствора проводили 4-5 измерений, для расчетов использовали средние арифметические значения n и t . Коэффициент поверхностного натяжения находили по формуле:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{n_0}{n},$$

где n_0 – число капель растворителя, n – число капель раствора, $\sigma_0 \approx 6.9 \cdot 10^{-2}$ Н/м – коэффициент поверхностного натяжения 2%-ой уксусной кислоты.

На рис.1 приведена зависимость коэффициента поверхностного натяжения от концентрации раствора ХТЗ. Видно, что в области C менее ≈ 0.20 – 0.25 г/дл по мере увеличения концентрации раствора величина σ резко уменьшается, а при $C > 0.25$ г/дл изменяется незначительно. Таким образом, характер концентрационной зависимости коэффициента поверхностного натяжения является типичным для изотерм $\sigma = f(C)$ водных растворов поверхностно-активных веществ.

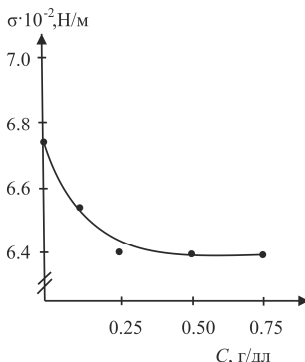


Рис.1. Концентрационная зависимость коэффициента поверхностного натяжения растворов ХТЗ в 2 %-ой уксусной кислоте.

Для дальнейших исследований были выбраны растворы $C = 0.10$ и 0.25 г/дл. Проводили оценку влияния кинетического фактора на коэффициент поверхностного натяжения растворов ХТЗ и время их истечения через капилляр стагамометра. Кинетические зависимости σ и t представлены на рис.2. Видно, что с течением времени величина коэффициента поверхностного натяжения разбавленных растворов не изменяется. Однако время истечения из капилляра фиксированного объема этих растворов изменяется существенно, что связано, вероятно, со снижением вязкости системы.

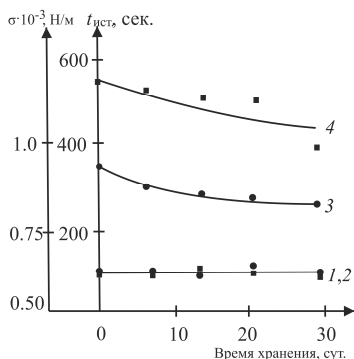


Рис.2. Кинетические зависимости коэффициента поверхностного натяжения (1, 2) и времени истечения (3, 4) фиксированного объема жидкости из капилляра для растворов ХТЗ $C=0.10$ (1, 3) и 0.25 г/дл (2, 4) в 2%-ной уксусной кислоте.

Полученные результаты позволяют предположить, что существенное уменьшение вязкости данных систем при их хранении в статических условиях не связано с изменением поверхностного натяжения растворов. Данный факт подтверждает сделанное нами в работах [4, 5] предположение, что эффект падения вязкости растворов ХТЗ не связан с гидролитическим разрывом гликозидных связей в макромолекулах полимера.

Литература

1. Нудьга Л.А., Петрова В.А., Бочек А.М., Каллистов О.В., Петрова С.Ф., Петропавловский Г.А. Молекулярные и надмолекулярные превращения в растворах хитозана и аллилхитозана // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т.39. №7. С.1232-1236.
2. Миронов А.В., Вихорева Г.А., Кильдеева Н.Р., Успенский С.А. Причины нестабильности вязкостных свойств уксуснокислых растворов хитозана // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т.49. №1. С.136-138.
3. Складар А.М., Гамзазаде А.И., Роговина Л.З., Титкова Л.В., Павлова С.-С.А., Рогожин С.В., Слонимский Г.Л. Исследование реологических свойств разбавленных и умеренно концентрированных растворов хитозана // Высокомолек. соед. А. 1981. Т.23. №6. С.1396-1403.
4. Фомина В.И., Солонина Н.А., Казмичева О.Ф., Комаров Б.А., Шиповская А.Б. Нестабильность водно-кислотных растворов хитозана // Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана: Материалы Седьмой Международн. конф. М.:Изд-во ВНИРО. 2003 С. 367 – 371.
5. Абрамов А.Ю., Козырева Е.В., Фомина В.И., Шиповская А.Б., Рябухо В.П. Реологические свойства и оптическая активность растворов хитозана с разным сроком хранения // Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине – 2009: Материалы ежегод. Всерос. науч. школы-семинара. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та. 2009. С. 189-193.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ХИТОЗАНОМ ЙОДСОДЕРЖАЩИХ ПАРОВ

Власова О. А., Бузинова Д. А., Фомина В.И., Шиповская А. Б.

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: vlasova-olga-andreevna@yandex.ru

В настоящее время в фармацевтике, медицине и ветеринарии в качестве биологически активных препаратов часто используются йодсодержащие полимеры. Эти соединения нетоксичны и обладают широким спектром антимикробного, фунгицидного и противовирусного действия, в 2-8 раз выше растворов молекулярного йода [1-4].

Целью работы является изучение сорбции хитозаном йодсодержащих паров.

Объектом исследования служил порошкообразный хитозан (ХТЗ) производства ЗАО «Биопрогресс» со средневязкостной молекулярной массой $\overline{M}_\eta = 200$ кДа и степенью деацетилирования 82 мольн.%. В качестве сорбционной среды выбраны пары над кристаллическим йодом, водно-солевыми и водно-спиртовыми растворами йода различного компонентного состава (таблица).

Воздушно-сухие образцы ХТЗ массой 0.3 г выдерживали в парах сорбата в герметично закрытом сосуде, заполненном кристаллическим I₂ или йодсодержащим раствором. Количество сорбированных паров определяли весовым методом, характеризовали степенью (α , мас.%) и скоростью (V , г/ч) сорбции паров. Значение степени сорбции рассчитывали по формуле 1, скорость сорбции – по формуле 2:

$$\alpha = \frac{m_t - m_0}{m_0} \cdot 100\% \quad (1) \quad V = \frac{m_t - m_0}{t} \quad (2),$$

где m_0 , m_t – массы исходного и набухшего (в момент времени t) порошка хитозана, t – время достижения равновесной (α_∞) или максимальной (α_{\max}) степени набухания для систем с ограниченной или неограниченной кинетикой сорбции, соответственно.

На рисунке представлена кинетика сорбции хитозаном паров над кристаллическим йодом и различными йодсодержащими растворами при температуре $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ в течении 30 суток. Можно выделить два семейства кривых, описывающих сорбцию полимером паров йодсодержащих сред. Сорбция паров над I₂ и водно-солевыми

растворами ограничена и достигает равновесного значения α_{∞} . По мере роста концентрации йода в водно-солевом растворе α_{∞} вначале увеличивается, а затем уменьшается (рис. кривые 1, 3, 4, табл.). Аналогично изменяется и скорость сорбции паров (табл.).

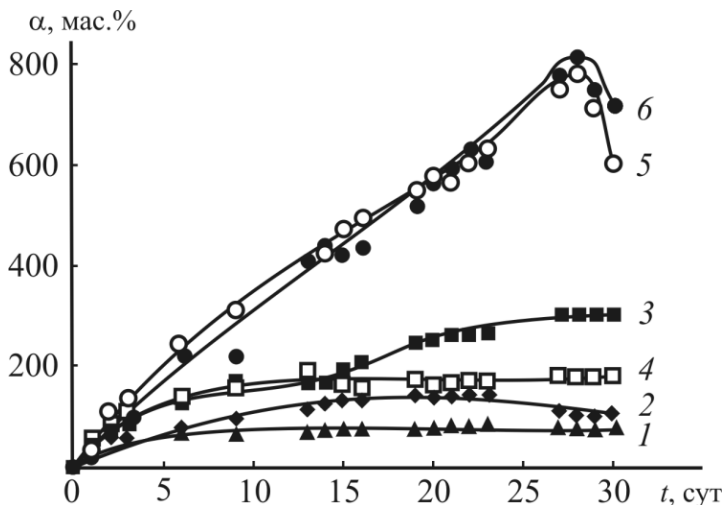


Рис. Кинетика набухания порошка ХТЗ в йодсодержащих парах, образованных 0.3%-ным водно-солевым раствором йода с концентраций йодида калия СКІ = 3% (1); кристаллическим йодом (2); 0.05 и 1 Н водно-солевым раствором йода с СКІ = 1 и 2% (3, 4); 5 и 10%-ным водно-спиртовым раствором йода (5, 6).

Сорбция хитозаном паров над водно-спиртовыми растворами описывается экстремальными (с максимумом) кривыми и характеризуется более высокой степенью сорбции. Сорбция полимером паров над этими растворами по величине максимального значения степени и скорости сорбции значительно превышает сорбцию паров над водно-солевыми растворами йода (табл., рис.).

В ходе эксперимента было замечено, что для всех образцов после обработки йодсодержащими парами наблюдается изменение окраски порошка хитозана от бежевого до черного цвета. Цвет порошка сохранялся и при хранении модифицированных образцов на воздухе, по меньшей мере, до 30 суток.

Таблица

Характеристика процесса сорбции хитозаном паров над кристаллическим йодом,
водно-солевыми и водно-спиртовыми растворами йода

№	Парообразующая система				Степень сорбции, мас.%		Скорость сорбции $V \cdot 10^2$, г/сек
	Наименование	Компонентный состав			α_{∞}	α_{\max}	
		I ₂ , г	KI, г	Растворитель			
1	Водно-солевой раствор (0.3%)	0.30	3	H ₂ O	90	–	0.16
2	Кристаллический йод	0.30	–	–	107	–	0.20
3	Водно-солевой раствор (0.05Н)	0.64	1	H ₂ O	307	–	0.40
4	Водно-солевой раствор (0.1Н)	1.27	2	H ₂ O	185	–	0.30
5	Водно-спиртовой раствор (5%)	5.00	2	C ₂ H ₅ ОН+H ₂ O	–	785	1.0
6	Водно-спиртовой раствор (10%)	10.00	–	C ₂ H ₅ ОН+H ₂ O	–	814	1.1

Таким образом, установлена принципиальная возможность получения йодсодержащего порошкообразного ХТЗ в процессе сорбции паровой фазы, образованной кристаллическим йодом и его водно-солевыми или водно-спиртовыми растворами. Показано, что наибольшее сродство к хитозану проявляют пары над водно-спиртовыми растворами йода. Полученные образцы устойчивы во времени. В дальнейшем планируется количественное определение йода в образцах.

Литература

1. Мохнач В.О. Соединения йода с высокополимерами, их антимикробные и лечебные свойства. М.–Л.: Изд-во АН СССР. 1962. 178 с.
2. Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность. Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука. 2001. 352 с.
3. Шабанов П.Д. Антисептики нового поколения. Фармакология катапола и родственных соединений // Обзоры по клинической фармакологии и лекарственной терапии. 2002. Т.1. №2. С.64-72.
4. Божко Н.Н., Столяров В.П., Баранов Н.Н. и др., Наноструктурное инкапсулирование йода в поливиниловом спирте // Перспективные материалы. 2010. №2. С.56-62.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТОМ

Березин А.С., Тужиков О.И., Ширинская А.В.

Волгоградский государственный технический университет
400131, г. Волгоград, пр-т Ленина, 28
E-mail: toi500a@vstu.ru

Целлюлоза является уникальным природным, биоразлагаемым полимером. Благодаря ряду ценных свойств целлюлоза нашла широкое применение в медицине, фармацевтике, целлюлозно-бумажной промышленности, производстве волокон, пленок и мембран.

Как известно, получение смесевых растворов, в которых различные полимеры совмещаются на молекулярном уровне, открывает широкие возможности регулирования структуры получаемых композиций с планируемым комплексом свойств путем сочетания в одном материале достоинств, присущих совмещаемым полимерам. Такое совмещение возможно в растворах или расплавах.

Поскольку температура плавления целлюлозы лежит выше температуры ее разложения, то молекулярное совмещение возможно только в ее растворах. Лишь малое количество растворителей способно растворять целлюлозу не модифицируя ее. Примером таких растворителей являются N-оксиды третичных аминов, один из которых – N-метилморфолин-N-оксид (ММО) – применяется в производстве волокна «Лиоцелл» [1]. Сам процесс, получивший название ММО-процесс, является альтернативным вискозному процессу и лишен таких его недостатков, как экологические риски, связанные с наличием в технологии сероуглерода и сероводорода, многостадийность и высокий расход электроэнергии и химических материалов [2].

Однако ММО является достаточно дорогим растворителем, а процесс растворения целлюлозы в нем проводят при температуре, которая негативно сказывается как на растворителе, так и на целлюлозе.

Устранение данных недостатков возможно путем добавления апротонных растворителей с дипольным моментом не ниже 3.5 Д [3]. При этом происходит снижение вязкости растворов, а также снижение температуры проведения процесса. Наличие апротонного растворителя открывает возможность для модификации целлюлозных изделий путем введения различных синтетических полимеров, которые не растворяются в ММО, но растворяются в апротонных растворителях.

В настоящей работе исследовалось влияние добавления поливинилацетата (ПВА) на свойства композитных пленок на основе целлюлозы. В качестве объекта исследования были выбраны 3%-ные растворы целлюлозы в смеси N-метилморфолин-N-оксид (МГ ММО) – N,N-диметилацетамид (ДМАА) в соотношении 1:1 (масс.).

Микроскопические исследования показали, что смешанные растворы являются гетерогенными, хотя растворы полимеров в отдельности в исследуемой растворяющей системе гомогенны. Это говорит о термодинамической несовместимости полимеров в указанной системе. Не смотря на данный факт растворы пригодны для получения пленок, которые обладают более однородной структурой по сравнению с пленками из чистой целлюлозы.

Физико-механические испытания полученных пленок показали, что при введении ПВА в количестве до 20% от массы целлюлозы наблюдается увеличение относительного удлинения пленок по сравнению с пленками целлюлозы, не модифицированными ПВА, максимальное увеличение составило 75% при содержании ПВА 5-10%. При этом значение разрывного напряжения уменьшилось незначительно (на 12%). Снижение относительного удлинения при введении ПВА более 20% скорее всего связано с тем, что прочность пленок падает быстрее, чем растет относительное удлинение.

Как известно ПВА – гидрофобный полимер, в то время как целлюлоза – гидрофильный. Нами было установлено, что добавление ПВА ведет к резкому увеличению гидрофобности пленок. Однако при содержании ПВА более 20% по отношению к массе целлюлозы, наблюдается снижение гидрофобности композитных пленок и при содержании ПВА более 60% гидрофобность пленок достигает примерно того же уровня, что и у пленок без ПВА. Причиной этому может быть образование более рыхлой структуры, с наличием больших пустот, в которые и проникает вода, несмотря на гидрофобность ПВА.

Таким образом, несмотря на несовместимость целлюлозы и ПВА в исследуемой растворяющей системе, введение ПВА в количестве до 20% по отношению к массе целлюлозы способствует увеличению эластичности и гидрофобности композитных пленок.

Литература

1. Голова Л. К. Новое целлюлозное волокно Лиоцелл // Рос. хим. журнал. 2002. Т.66. №1. С.49-57.
2. Regenerated Cellulose Fibers / Ed. by C. Woodings. Cambridge: Woodhead. 2000. 352 p.
3. Franks N.E., Varga J.K. Process for making precipitated cellulose. Pat. 4145532 USA. 1979.

СПОНТАННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ДИАЦЕТАТНЫХ НИТЕЙ В ПАРАХ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА И ЕГО СМЕСЕЙ С ГЛИЦЕРИНОМ

Полетаев А.А., Шмаков С.Л., Шиповская А.Б.

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

Диацетат целлюлозы (ДАЦ) образует лиотропную жидкокристаллическую (ЖК) фазу в растворителях, называемых мезофазогенными. В работе [1] впервые было показано, что в парах мезофазогенного растворителя нитрометана происходит спонтанная деформация горизонтально подвешенных ацетатных нитей, состоящая из удлинения и последующего сокращения удлиненного анизотрического образца в той же паровой среде. В дальнейшем это явление было количественно описано [2] и наблюдалось в парах других мезофазогенных растворителей, например в парах диметилсульфоксида (ДМСО), в различных вариантах [3]. Было установлено, что собственный вес нити не играет определяющей роли в деформации, которая может в отдельных случаях состоять из двух–трёх циклов удлинение–сокращение. Использование в качестве сорбционных сред смесей мезофазогенного растворителя с водой ($C_{H_2O} \leq 15-17\%$) увеличивает эффект самопроизвольного удлинения нитей по сравнению с индивидуальной жидкостью при проведении процесса в тех же условиях. В ходе этих исследований было сделано предположение о протекании как минимум двух процессов, один из которых ответственен за удлинение, а другой – за сокращение нити. Причём оба процесса по-разному зависят от давления паров растворителя. Возможна конформационная или иная перестройка макромолекул полимера в парах мезофазогенных растворителей.

Цель настоящего исследования – изучение влияния понижения давления паров ДМСО путём добавления слабо летучего вещества (глицерина) на кинетику и величину максимальной спонтанной деформации ацетатных нитей.

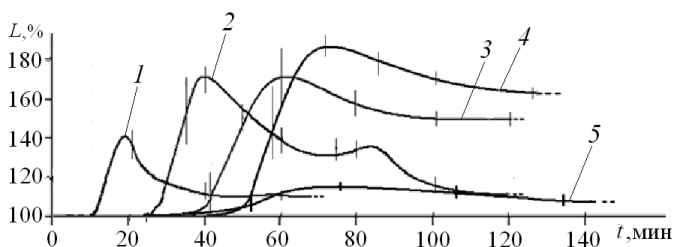
Объектами исследования выбраны нити из ДАЦ с линейной плотностью 6.7 текс и числом моноволокон ~24. Для создания паровой среды использовали ДМСО квалификации ч.д.а., $\rho = 1.12 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$,

$T_{\text{кип}}=189.0^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{пл}}=18.5^{\circ}\text{C}$ и его смеси с глицерином той же квалификации, $\rho=1.26\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$, $T_{\text{кип}}=290.0^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{пл}}=18.0^{\circ}\text{C}$.

Для наблюдения спонтанной деформации горизонтально и вертикально подвешенных нитей использовали герметически закрывающийся бокс, на задней стенке которого закрепляли шкалу для фиксирования изменения линейных размеров образца.

Из рис.1 а и рис.2 (кривая 1) видно, что в парах индивидуального ДМСО относительное спонтанное удлинение (изменение длины) горизонтально протянутой ацетатной нити составляет $\sim 30\%$, а при добавлении глицерина (10–30 мас.%) увеличивается до 50–80% в зависимости от его количества. Кроме того, добавление глицерина приводит к увеличению времени достижения максимального значения самопроизвольной деформации (L_{max}). Однако при содержании более 40 мас.% глицерина спонтанного удлинения не происходит, что даёт нижний порог давления паров, при котором может наблюдаться это явление.

(а)



(б)

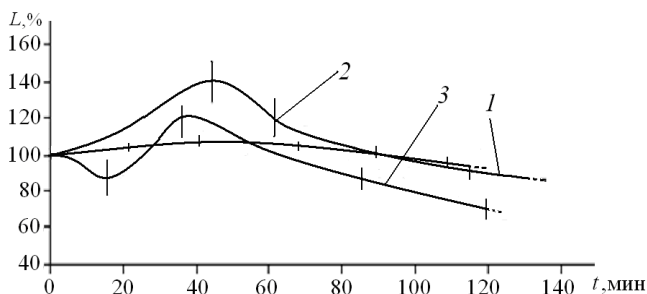


Рис.1. Кинетика изменения длины L горизонтально (а) и вертикально (б) подвешенной ацетатной нити в паровой среде индивидуального ДМСО (1) и смесей ДМСО:глицерин состава (мас.%): 90:10 (2), 80:20 (3), 70:30 (4) и 60:40 (5) при 20°C . Пунктиром показан момент разрыва нити.

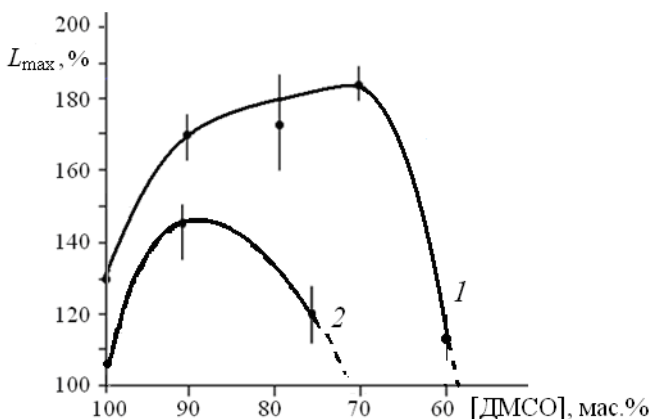


Рис.2. Зависимость максимального значения самопроизвольной деформации (изменения длины L) горизонтально (1) и вертикально (2) подвешенной ацетатной нити в паровой среде ДМСО и его смесей с глицерином от концентрации ДМСО в парогенерирующей смеси при 20°C.

При вертикальном положении нити её спонтанная деформация выражена слабее (рис.1 б), чем при горизонтальном. Это связано с тем, что горизонтально натянутая нить подвержена действию не только силы тяжести, как в свободно-подвешенном состоянии, но и силе натяжения. Нижний порог давления паров, при котором наблюдается самопроизвольное удлинение вертикально подвешенной нити, соответствует давлению паров смеси ДМСО:глицерин≈70:30 (рис.2, кривая 2).

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что спонтанная деформация ацетатной нити и время достижения L_{max} зависят от состава парогенерирующей смеси. Использование для создания паровой среды смесей ДМСО с глицерином при содержании последнего ≤30 мас.% и ≤10-15 мас.% для вертикально и горизонтально протянутой нити, соответственно, создает более благоприятные условия для увеличения сегментальной подвижности цепей и их удлинения по сравнению с индивидуальным ДМСО.

Литература

1. Тимофеева Г.Н., Толкунова Е.В. О самопроизвольном удлинении ацетатных волокон // Высокомолек. соед. 1986. Т.28 А. №4. С.869–872.
2. Шиповская А.Б., Шамаков С.Л., Тимофеева Г.Н. Фазовые процессы и энергетика самопроизвольного изменения размера ацетатных волокон в парах нитрометана // Высокомолек. соед. 2006. Т.48 А. №4. С.1–14.
3. Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н. Новое о самопроизвольном удлинении ацетатных волокон // Высокомолек. соед. 2007. Т.49 В. №11. С. 959–1968.

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ПЛЕНОК ИЗ ХИТОЗАНА В ФЕРМЕНТАТИВНОЙ СРЕДЕ

Третьяк К.В., Бузинова Д.А., Фомина В.И., Шиповская А.Б.

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: Buzinova-86@mail.ru

Одним из многочисленных достоинств хитозана (ХТЗ) является его биоразрушаемость до олигомеров и низкомолекулярных веществ, участвующих в регуляции кислотно-основного баланса организма, обмене веществ и т.п. [1]. В работах [2-5] методом вискозиметрии была исследована биодеградация пленок ХТЗ под действием ферментов гиалуронидазы, коллагеназы, папаина. Протекание деструкции макромолекул доказывалось уменьшением значения предельного числа вязкости раствора полимера. Известно, что биодеградация полимерной пленки является сложным процессом, включающем, по меньшей мере, следующие основные стадии: набухание, растворение и механическое разрушение пленки, а также деструкцию макромолекул. В этой связи при изучении биодеградируемости пленок ХТЗ необходимо учитывать не только данные кинетики вискозиметрии, но и сорбционно-диффузионных измерений.

Цель работы – исследование кинетики набухания, растворения и механического разрушения плёнок ХТЗ разной химической формы и предыстории в растворе неспецифического фермента коллагеназы.

Объектами исследования выбраны пленки из ХТЗ различной модификации, полученные в лабораторных условиях поливом раствора полимера на полиэтиленовую подложку с последующим испарением растворителя. Использовали ХТЗ с молекулярной массой 200 кДа, степенью деацетилирования 82.0 мол.% (ЗАО «Биопрогресс») и 2%-ный водный раствор уксусной кислоты. Пленки получали из раствора ХТЗ 2%-ной концентрации. Полимер в свежесформованных пленках находился в солевой (С-) форме. Модифицировали пленки термической и химической (щелочной) обработкой. Термическую обработку исходной пленки проводили в термошкафу при температуре 95°C в течение 1 ч. Для щелочной обработки – перевода ХТЗ в основную (О-) форму – пленочные образцы выдерживали в растворе 1 Н NaOH в течение 1 ч, затем промывали дистиллированной водой до pH = 7. Характеристика пленок ХТЗ приведена в таблице.

Таблица

Характеристика пленок хитозана

Модификация	Влажность W, %	Толщина d, мкм
С-форма	20±2	21±4
Термообработанная	2±0.5	20±3
О-форма	16±3	34±5

Для изучения набухания, растворения и механического разрушения плёночного образца в ферментативной среде пленки помещали в 2%-ный водный раствор коллагеназы (ООО «БиолоТ») и выдерживали при $T = 37^\circ\text{C}$ в термостате ТС-1/20 СПУ. Кинетику изменения массы пленки фиксировали весовым методом, степень набухания (α , мас.%) рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{m_t - m_0}{m_0} \cdot 100\%,$$

где m_0 , m_t – массы исходной и набухшей (в момент времени t) пленки, соответственно (г).

На рисунке приведена кинетика набухания исходной (кривая 1) и модифицированных (кривые 2, 3) пленок ХТЗ в растворе коллагеназы.

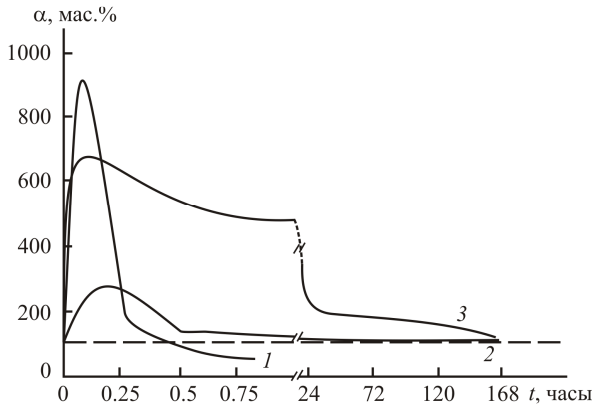


Рис. Кинетика набухания пленок ХТЗ в растворе коллагеназы при $T = 37^\circ\text{C}$: 1 – пленка в С-форме, 2 – термообработанная, 3 – в О-форме.

Видно, что для всех исследуемых пленок ХТЗ зависимость $\alpha = f(t)$ описывается экстремальной кривой. Время начального этапа – набухания плёночных образцов в ферментативной среде – для исходной и модифицированных пленок практически одинаковое ($t \sim 0.1-0.2$ ч), а максимальное значение степени набухания (α_{\max}) на этом этапе существенно различается. Для пленок ХТЗ в С-, О-формах и термообработанной $\alpha_{\max} = 915, 640$ и 270 мас.% соответственно.

Экспериментально установлено, что в процессе десорбции плёнкой ХТЗ в солевой форме поглощенного сорбата (первая ниспадающая ветвь кинетической кривой 1) происходит механическое разрушение образца с потерей целостности его структуры. В дальнейшем (вторая ниспадающая ветвь кинетической кривой 1) наблюдается частичное растворение пленки и образование дисперсии.

Термически модифицированная плёнка в процессе ее контакта с раствором фермента не разрушается и не растворяется, даже при длительном выдерживании (до ~7 сут) в исследуемой среде (кривая 2). Очевидно, причиной является появление в пленочном образце в процессе термообработки аминоацетильных групп [6].

Механическая устойчивость пленки в О-форме при ее набухании в ферментативной среде аналогично термообработанной пленки. Отличие лишь в том, что перевод ХТЗ в основную форму сопровождается существенным уменьшением степени набухания плёночного образца (кривая 3). По-видимому, это связано с увеличением плотности упаковки макромолекул хитозана и соответственно с уменьшением степени доступности хитозановых звеньев для взаимодействия с ферментом [5].

Таким образом, методом гравиметрии получены данные о процессе набухания пленок ХТЗ разной структуры в водном растворе коллагеназы. Показано, что потеря целостности структуры наблюдается только для пленок в С-форме. В дальнейшем планируется сравнительный анализ кинетики сорбции–десорбции пленкой жидкой среды с изменением активности фермента во времени.

Литература

8. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение. Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М.: Наука. 2002. 368 с.
9. Кулиш Е.И., Володина В.П. Ферментативная деструкция хитозановых пленок под действием коллагеназы // ВМС. 2006. Т.48 Б. №9. С.1721-1724.
10. Кулиш Е.И., Володина В.П., Чернова В.В. Ферментативная деструкция хитозана // Пластические массы. 2008. №5. С.32-38.
11. Чернова В.В., Володина В.П., Кулиш Е.И. Деструкция хитозана в растворе под действием фермента гиалуронидазы // Вестник башкирск. ун-та. 2009. Т.14. №1. С.44-47.
12. Кулиш Е.И., Фаткуллина Р.Р., Володина В.П. Ферментативная деструкция модифицированных хитозановых плёнок // Журн. прикл. химии. 2007. Т.80. №7. С.1209-1212.
13. Зоткин М.А., Вихорева Г.А., Кечекьян А.С. Темоомодификация хитозановых пленок в форме солей с различными кислотами // ВМС. 2004. Т.46 Б. №2. С.359-363.

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ИЗ ХИТОЗАНА НА АДГЕЗИВНУЮ АКТИВНОСТЬ СУБСТРАТ-ЗАВИСИМЫХ КЛЕТОК

Иванова Е.В., Хмельницкая Е.А., Зудина И.В.

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

Современные разработки в области биотехнологии тканеинженерных конструкций позволили вплотную подойти к решению проблемы лечения глубоких и обширных поражений кожи. В лабораторных условиях на полимерных подложках выращиваются субстрат-зависимые клетки покровных тканей и после формирования полноценного пласта кожи такая конструкция переносится на рану [1]. Подложки должны обеспечивать оптимальные условия для размножения клеток и атравматичный перенос сформировавшихся на них тканей. Перспективность применения хитозана (ХТЗ) в качестве матрикса определяется его биосовместимостью, иммунотропными и антибактериальными свойствами, а также способностью к резорбции естественным метаболическим путем [2, 3]. Кроме того, химическая лабильность этого полисахарида позволяет с помощью несложных технологических процессов быстро и дешево получать разнообразные формы подложек с заданными физико-химическими и биохимическими свойствами [4, 5].

Цель данной работы состояла в изучении влияния степени сорбции и кислотно-основных параметров поверхности пленки из ХТЗ на ее совместимость с субстрат-зависимыми эпителиальными клетками.

Использовали образец ХТЗ со средневязкостной молекулярной массой $\overline{M}_\eta = 200$ кДа, степенью деацетилирования 82.2 мольн.% производства ЗАО «Биопрогресс» (РФ). Формирование пленок из ХТЗ проводили методом полива 2% раствора ХТЗ в 2%-ной уксусной кислоте на полированную поверхность с последующим испарением растворителя. Для перевода ХТЗ из растворимой солевой формы в нерастворимую форму полиоснования (О-форма) пленки выдерживали в 1М NaOH в течение 1 часа. Водородный показатель на поверхности пленки определяли индикаторной бумагой, а значение pH растворов измеряли на pH-метре Mettler Toledo FE20 (Швейцария). Для стабилизации водородного показателя на поверхности пленок полученные образцы отмывали стерильной дистиллированной водой до необходимого значения pH и на сутки помещали в стерильную дистиллированную воду с тем же значением pH, доведенным с

использованием 0.1M NaOH. Для определения кинетики сорбции свежеформованные пленки помещали в стерильную дистиллированную воду со значением pH=7.5 и выдерживали в течение 30 мин, 1, 5, 24, 48 и 168 ч. Степень сорбции определяли гравиметрическим методом и оценивали по формуле:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%$$

где α – степень сорбции; m_0 , m – массы исходной и набухшей пленки из ХТЗ, соответственно, г.

В качестве модели использовали трансформированную клеточную линию эмбрионального эпителия почки макаки (МА-104) из коллекции НИИ цитологии РАН (г. Санкт-Петербург, РФ). Клетки наносили на хитозановые пленки в количестве 250-300 тыс. на 1 см² и культивировали в ростовой среде ДМЕМ с добавлением 10%-ной эмбриональной бычьей сыворотки при 37°C в CO₂-инкубаторе. Жизнеспособность, эффективность адгезии и скорость пролиферации клеток оценивали на инвертированном микроскопе Биолам П (РФ). Контролем служила культура клеток, выращиваемая на культуральном пластике «Costar» без добавления матриц из ХТЗ.

Наши исследования показали, что эпителиоподобные клетки МА-104 наиболее успешно адгезировали и формировали монослой на пленках, предварительно отмытых до значения pH=7.0-8.5 (рис.1 а, б). К пленкам, имеющим на поверхности значение pH от 5.0 до 6.5, клетки не прикреплялись и быстро погибали (рис.1 в, г).

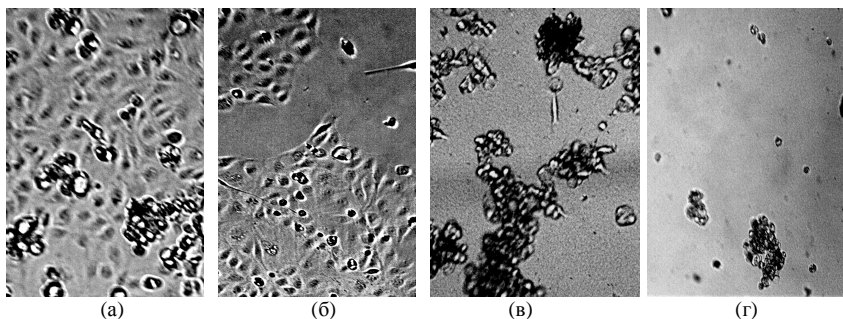


Рис.1. Морфология культуры эпителиоподобных клеток МА-104, культивируемой в течение 1 суток на пленочном хитозановом матриксе со значением pH поверхности 8.5 (а), 7.0 (б), 6.5 (в) и 5.0 (г).

Анализ кинетики сорбции хитозановой пленкой таких низкомолекулярных растворителей, как вода, позволяет судить о

структуре полимера и эксплуатационных свойствах полимерной матрицы.

Из рис.2 видно, что свежесформованная хитозановая пленка в О-форме ограниченно набухает в дистиллированной воде (рН=7.5) при нормальном атмосферном давлении и комнатной температуре, и величина α достигает равновесного значения.

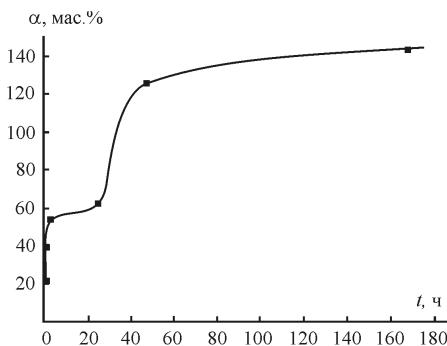


Рис.2. Кинетика сорбции свежесформованной пленкой ХТЗ в О-форме (рН=7.5) дистиллированной воды при $T=22\pm 2^\circ\text{C}$.

пленочные матрицы на основе хитозана способны длительное время поддерживать физиологическую влажность раны и создавать условия для адгезии и пролиферации субстрат-зависимых клеток с последующим формированием пластов покровных тканей.

Культивирование

эпителиоподобных клеток МА-104 на поверхности хитозановых пленок с разной степенью сорбции воды показало, что эта величина не влияет на эффективность адгезии и скорость пролиферации субстрат-зависимых клеток. Во всех экспериментах клетки успешно адгезировали к пленкам и на 3-и сутки формировали полноценный монослой. Таким образом,

Литература

1. Mochizuki M., Kadoya Y., Wakabayashi Y. et al. Laminin-1 peptide-conjugated chitosan membranes as a novel approach for cell engineering // The FASEB J. 2003. V.17. P.875-877.
2. Aranaz I., Mengibar M., Harris R. et al. Functional characterization of chitin and chitosan // Current Chemical Biology. 2009. №3. P.203-230.
3. Lai J.-Y., Li Y.-T., Wang T.-P. et al. *In vitro* response of retinal pigment epithelial cells exposed to chitosan materials prepared with different cross-linkers // Int. J. Mol. Sci. 2010. №11. P.5256-5272.
4. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрыбина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М.: Наука. 2002. 368 с.
5. Шиповская А.Б., Фомина В.И., Казмичева О.Ф., Козырева Е.В. Оптическая активность термомодифицированных пленок хитозана // Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана: Матер. X Международ. конф. Н. Новгород: Изд-во ННГУ. 2010. С.147-151.

Секция 5
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ПРИКЛАДНАЯ
ЭЛЕКТРОХИМИЯ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА

Черников Д.А., Золотарев Е.Е., Сафронов А.Ю., Кашевский А.В.

Иркутский государственный университет
664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1
E-mail: wi800@mail.ru

Структурные аналоги фрагментов молекулы дигидрокверцетина (ДКВ) не могут дать полной картины его окислительно-восстановительных свойств, так как каждый фрагмент имеет собственные электрохимические особенности [1], следовательно, очень сложно оценить взаимовлияние и вклад каждого структурного фрагмента в электрохимическое поведение молекулы в целом. Для разрешения данной ситуации и получения более полной картины электрохимического поведения дигидрокверцетина на углеродных материалах, методом циклической вольтамперометрии на графитовом электроде были изучены флавоноиды - аналоги ДКВ.

В работе использовали кверцетин, эриодиктиол и нарингенин, являющиеся природными аналогами дигидрокверцетина, а также полученное синтетически производное ДКВ - моносукцинат дигидрокверцетина (МС ДКВ). Формально первый из указанных выше флавоноидов можно рассматривать как продукт окисления, второй – как продукт восстановления ДКВ, а третий отличается от дигидрокверцетина отсутствием одной гидроксильной группы в пирокатехиновом кольце «В». Особенностью структуры моносукцината дигидрокверцетина является остаток янтарной кислоты в кольце «С».

Некоторые результаты исследований ДКВ (10^{-3} М), кверцетина (10^{-3} М), эриодиктиола (2×10^{-4} М) и моносукцината ДКВ (5×10^{-4} М) представлены на рисунке. Вольтамперограммы кверцетина, эриодиктиола и моносукцината ДКВ в целом аналогичны циклической вольтамперограмме ДКВ, но для них первые пики анодного тока смещены в сторону менее положительных значений потенциала. При потенциалах аноднее 700 мВ виден рост анодного тока с перегибами на кривой. Это говорит о сложном характере анодного процесса.

Нарингенин в исследованных условиях подвергается только необратимому окислению при высоких анодных потенциалах. На вольтамперограмме имеется только один анодный пик при 760 мВ, отвечающий процессу необратимого окисления.

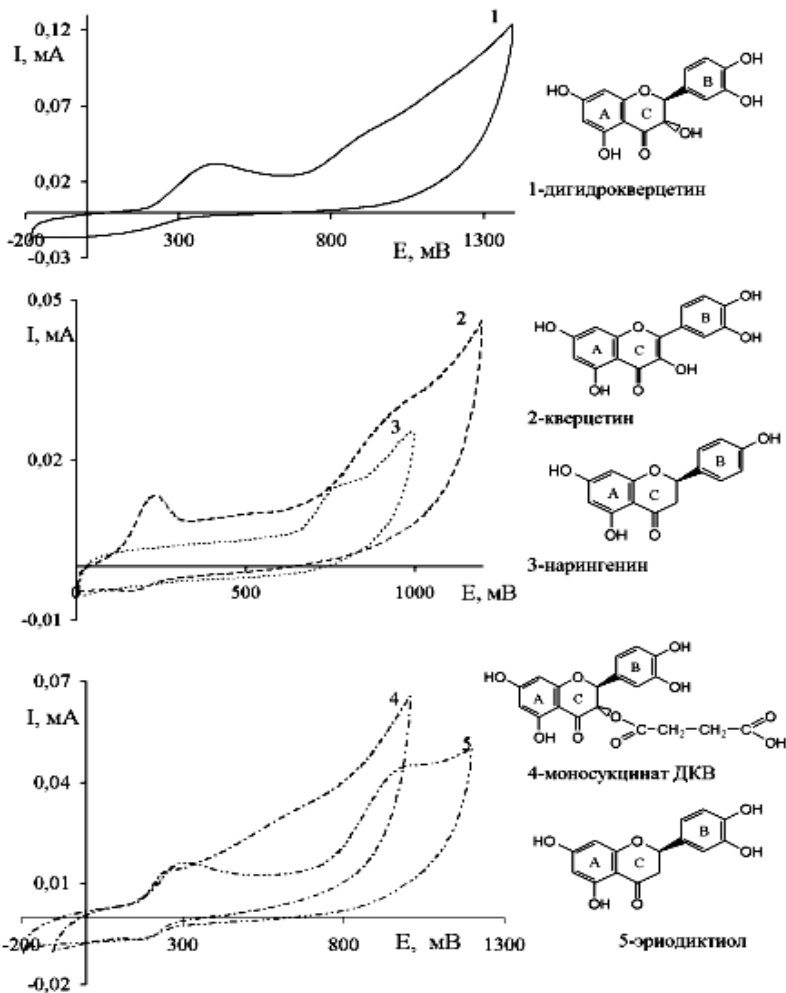


Рис. 1. Структурные формулы исследованных веществ и циклические вольтамперограммы последних, измеренные на графитовом электроде: $v=20\text{мВ/с}$, водно-спиртовой буферный раствор, pH 8.4.

Отсутствие на кривой пиков в области 200÷400 мВ, вероятно, связано с отличиями кольца В молекулы нарингенина от других

исследованных аналогов и, как следствие, отсутствием в молекуле пирокатехинового фрагмента. Об этом, в частности, свидетельствует то, что эриодиктиол, который отличается от базовой молекулы ДКВ отсутствием только одной гидроксильной группы в положении 3 кольца С, в отличие от нарингенина, в области потенциалов 100÷400 мВ проявляет электрохимическую активность, аналогичную ДКВ.

Полученные результаты позволяют предположить, что в первом пике окисления ДКВ, при относительно низких анодных потенциалах, окислительно-восстановительным превращениям подвергается кольцо В, так же, как и у его аналогов. Молекулу ДКВ в этом процессе можно рассматривать как пирокатехин, имеющий сложные заместители - кольца А и С. За анодное окисление при более высоких анодных потенциалах, наряду с кольцом В, могут отвечать гидроксильные группы колец А и С. Эту гипотезу подтверждает электрохимическое поведение более простых веществ, моделирующих структурные фрагменты ДКВ [1].

Различие в значениях потенциалов пиков окисления и восстановления ДКВ и его аналогов, очевидно, обусловлено особенностями структуры этих веществ и способностью к стабилизации продуктов их окисления.

Литература

1. Черников Д.А., Сафронов А.Ю., Кашевский А.В. Электрохимическое поведение веществ, моделирующих структурные фрагменты дигидрохверцетина // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвузовский сборник научных трудов VII Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием. Саратов: ООО Издательство «КУБиК», 2010. -424 С. 279.

ЛИТИЕВЫЙ ИСТОЧНИК ТОКА ДЛЯ АВАРИЙНЫХ СИСТЕМ

Гришин С.В., Джумбекова О.Ш.

ОАО «Энергия»
399770, г. Елец, п. Электрик, 1
ЗАО «НИИХИТ-2»
410015, г. Саратов, ул. Орджоникидзе, 11 А
E-mail: grishin-68@mail.ru

Литиевые резервные источники тока (РИТ) на основе электрохимической системы Li-FeS₂, активируемые теплом специальной пиротехники, производятся во многих странах, в том числе и в РФ на ОАО «Энергия». РИТ характеризуются высокими удельными электрическими характеристиками, широким диапазоном рабочих температур (- 60 +75)° С, длительным сроком хранения (до 25 лет) [1].

Для ряда новых аварийных систем требуется РИТ малых габаритов, который разряжается токами более 40 А. Для такого РИТ не может применяться стандартный отрицательный электрод с активной массой на основе интерметаллида Li-Si, т.к. плотность тока недостаточна для обеспечения требований к РИТ. Поэтому в качестве активного материала отрицательного электрода использован Li-B сплав с добавкой магния (4%), который в отличие от литий-борного сплава [2] стабилен при воздействии вибрации. Каждый элемент РИТ из двух параллельных секций с учетом запаса будет разряжаться током не менее 22 А, плотность тока разряда составит 900 мА/см².

Активным веществом катодной массы является дисульфид железа, полученный по методу, аналогичному [3]. На катоде протекает процесс в соответствии с уравнением:



причем в практически реализуемом диапазоне напряжений элемента $x \leq 2$, поэтому катодную электродную реакцию часто приводят в виде:

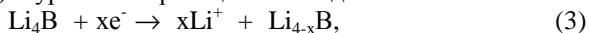


что соответствует полностью разряженному катоду в рабочем диапазоне потенциалов, при этом теоретическая емкость дисульфида железа составляет 1608 Ас/г.

Из приведенных уравнений следует, что в катодной реакции участвует соль лития, то есть электролит, содержащий соль лития - обязательный компонент катодной массы. По данным работы [4] известна диаграмма составов Li-Fe-S с областью стабильных потенциалов FeS₂ – катода. Для стабилизации потенциала катода в кристаллическую решетку FeS₂

необходимо внедрить некоторое количество лития. Это достигается введением в катодную смесь гидроксида лития.

Из уравнений (1) и (2) и уравнения реакции на аноде:



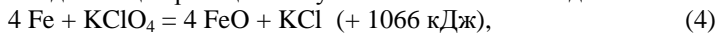
где $2 \leq x \leq 4$.

следует, что в процессах участвуют ионы лития, которые образуются на аноде и в эквивалентном количестве расходуются на катоде, то есть обязательный компонент электролита - соли лития, содержание которых в электролите практически не зависит от глубины разряда элемента. При разряде возможно лишь локальное повышение концентрации ионов лития вблизи анода и уменьшение у катода. Можно сформулировать ряд требований, которым должен удовлетворять электролит РИТ: компоненты электролита должны быть термически устойчивы и химически инертны при рабочих температурах РИТ; растворимость активных веществ электродов в электролите должна быть минимальной; электродные реакции в электролите должны протекать с минимальным перенапряжением; электролит при рабочих температурах РИТ должен иметь высокую ионную проводимость, а в нерабочем состоянии она должна быть близка к нулю; температура плавления электролита должна быть относительно низкой для обеспечения необходимого диапазона рабочих температур. Электролит, удовлетворяющий этим требованиям, изготовлен из эвтектической смеси хлорида и фторида лития, подобранной по [5 и 6], В связи с тем, что РИТ подвергаются значительным вибрационным и линейным нагрузкам, к эвтектической смеси добавляют химически инертный загуститель (MgO), снижающий подвижность жидкой фазы в электролитной таблетке.

Электрическая емкость, которую РИТ отдаёт на внешнюю нагрузку, в соответствии с техническим заданием (ТЗ) равна 23800 Ас.

Приведение РИТ в рабочее состояние происходит при сгорании пиротехнических таблеток (ПТ). В связи с тем, что РИТ представляет собой герметичную оболочку с малым свободным объемом, одним из требований к ПТ является минимальное содержание газообразной фазы в продуктах сгорания, поэтому для ПТ используются пиротехнические составы, продукты сгорания которых находятся в твердой фазе. Для обеспечения таких требований были разработаны специальные пиротехнические составы, в которых горючим являются порошки железа с добавлением порошков молибдена, а окислителем – KClO_4 [7]

Тепловыделяющие реакции могут быть записаны в виде:



Теоретически в продуктах реакций (4) и (5) отсутствуют газообразные продукты. Однако газовая фаза может образовываться за

счет газов, адсорбированных на поверхности порошков металлов и сгорания примесей (углерода, оксидов, карбидов, нитридов). Для исключения негативных факторов разработана технология получения особо чистых порошков железа со средним диаметром частиц 1,5 мкм и газовой выделением до 2 см³/г. [8].

Масса ПТ определяется из теплового баланса РИТ [9]. ПТ содержит избыточное количество железа, что обеспечивает шлакам хорошую электропроводность и позволяет использовать ПТ в качестве коллекторов тока и коммутирующих межэлементных соединений. Это упрощает конструкцию и сборку РИТ. Основные характеристики ПТ: удельная теплота горения (1076±20) Дж/г, низкое газовыделение при сгорании, стабильность тепловыделения, высокая скорость горения (70-120) мм/с; небольшое удельное электросопротивление; отсутствие усадки в процессе горения.

Вывод: спроектирован и изготовлен РИТ с заданными в ТЗ характеристиками, в котором использованы не применявшиеся ранее литий-борно-магниевого анод и ПТ на основе особо чистого железа с высокой скоростью горения. Положительные результаты испытаний макетных образцов РИТ позволяют перейти к постановке РИТ на серийное производство.

Литература

1. «Химические источники тока», Справочник под ред. Н.В. Коровина, М., изд-во МЭИ, 2003.
2. Пат. № 2395603 Российская Федерация «Способ изготовления литий-борного композита и реактор»,
3. Пат. № 2122598, Российская Федерация, «Способ получения дисульфида молибдена»
4. T. L. Aselage, E. E. Hellstrom Multicomponent Phase Diagrams for Battery Applications, J. Electrochem. Soc., Volume 134, Issue 8, pp. 1929-1932 (1987)
5. Lovering D.G. Molten Salt Technology/D.G. Lovering, New York: Plenum Press, 1982, p 293,299.
6. И.К. Гаркушин «Электролиты для химических источников тока на основе галогенидов щелочных металлов» Мат. IX конф. «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», Новочеркасск, 13–17 сентября 2010 / ИД «Политехник», – С. 254-260.
7. Пат. № 2091917 Российская Федерация, «Пиротехническая смесь для нагревания ХИТ»
8. С.В. Гришин «Особо чистые порошки железа для источников тока» Мат. IX конф. «Проблемы естественных наук», Липецк, 28-30 марта 2011 / изд-во ЛГПУ, – С. 121-125.
9. А.В. Сидоров, С.В. Гришин «Моделирование процесса теплового баланса многослойного тела с источниками тепла на примере теплового химического источника тока», Мат. I Международной конф. «Перспективы развития и применения литиевых источников тока», Елец, 16–18 февраля 2011 / «Красное знамя», С. 58-63.

УТОЧНЁННАЯ ДИАГРАММА ПУРБЕ ДЛЯ ЦИНКА

Николайчук П. А., Тюрин А. Г.

Челябинский государственный университет
454021, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129
E-mail: npa@csu.ru

Диаграмма потенциал – рН для системы Zn – H₂O, построенная М. Пурбе [1], предполагает, что цинк в растворе может окисляться до оксида (ZnO) или до ионов (Zn²⁺, HZnO₂⁻, ZnO₂²⁻). Имеются сведения о том, что цинк в сильноокислительных средах может образовывать и ещё один оксид – ZnO₂ [2, 3]. Однако какая-либо справочная термодинамическая информация для этого соединения отсутствует.

Известно [4], что термодинамические характеристики различных однотипных соединений изменяются периодически с изменением порядкового номера элемента. Поэтому, для оценки $\Delta_f G_{298}^0(\text{ZnO}_2)$ была проанализирована зависимость стандартных энергий Гиббса образования оксидов типа MeO₂ d-элементов 4 периода от заряда ядра элементов. Установлено, что лучше всего для аппроксимации этой зависимости подходят следующие уравнения:

$$\lg(-\Delta_f G_{298}^0(\text{MeO}_2)) = -0,1472 \cdot z + 9,2569; R^2 = 0,9448 \quad (1)$$

$$\lg(-\Delta_f G_{298}^0(\text{MeO}_2)) = -8,5173 \cdot \lg z + 17,4776; R^2 = 0,9280 \quad (2)$$

Рассчитанные на основании уравнений (1) и (2) значения стандартных энергий Гиббса образования диоксида цинка близки между собой, и составляют $\Delta_f G_{298}^0(\text{ZnO}_2) = -75000 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$.

Для того, чтобы включить ZnO₂ в диаграмму потенциал – рН для цинка, рассчитаны характеристики основных химических и электрохимических равновесий в системе Zn – H₂O при 25°C и давлении воздуха 1 бар. В расчётах использованы данные [1, 5 – 7]. Результаты расчётов представлены в таблице. Диаграмма потенциал – рН системы Zn – H₂O при активностях ионов в растворе, равных 1^{моль/л} и 10^{-6 моль/л}, представлена на рисунке. На диаграмме активностям, равным 1^{моль/л}, соответствуют сплошные линии, на которых нумерация равновесий проведена обычным образом, а активностям ионов, равным 10^{-6 моль/л}, соответствуют пунктирные линии, на которых номер соответствующего равновесия указан со штрихом.

Табл. Основные химические и электрохимические равновесия
в системе Zn – H₂O при 25°C и давлении воздуха 1 бар.

№ линии	Электродная реакция	Равновесный потенциал, В (н. в. э.) или pH раствора
a	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2; P_{\text{H}_2} \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{ бар}$	$0,186 - 0,0591 \cdot \text{pH}$
b	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}; P_{\text{O}_2} \approx 0,216 \text{ бар}$	$1,219 - 0,0591 \cdot \text{pH}$
1	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	$-0,763 + 0,0295 \cdot \lg a_{\text{Zn}^{2+}}$
2	$\text{ZnO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$	$-0,432 - 0,0591 \cdot \text{pH}$
3	$\text{HZnO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$	$0,054 - 0,0887 \cdot \text{pH} + 0,0295 \cdot \lg a_{\text{HZnO}_2^-}$
4	$\text{ZnO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$	$0,441 - 0,1182 \cdot \text{pH} + 0,0295 \cdot \lg a_{\text{ZnO}_2^{2-}}$
5	$\text{ZnO} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 5,59 - 0,5 \cdot \lg a_{\text{Zn}^{2+}}$
6	$\text{HZnO}_2^- + \text{H}^+ = \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 16,44 + \lg a_{\text{HZnO}_2^-}$
7	$\text{ZnO}_2^{2-} + \text{H}^+ = \text{HZnO}_2^-$	$\text{pH} = 13,09 + \lg \frac{a_{\text{ZnO}_2^{2-}}}{a_{\text{HZnO}_2^-}}$
8	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 14,77 + 0,5 \cdot \lg a_{\text{ZnO}_2^{2-}}$
9	$\text{ZnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$2,833 - 0,1182 \cdot \text{pH} - 0,0295 \cdot \lg a_{\text{Zn}^{2+}}$
10	$\text{ZnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$	$2,502 - 0,0591 \cdot \text{pH}$
11	$\text{ZnO}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HZnO}_2^-$	$2,016 - 0,0295 \cdot \text{pH} - 0,0295 \cdot \lg a_{\text{HZnO}_2^-}$
12	$\text{ZnO}_2 + 2\text{e}^- = \text{ZnO}_2^{2-}$	$1,629 - 0,0295 \cdot \lg a_{\text{ZnO}_2^{2-}}$

Различия в виде диаграмм при различных активностях связаны с тем, что ион HZnO_2^- , по данным расчётов, термодинамически устойчив лишь при очень малых активностях ионов в растворе ($\lg a_i < -3,34$).

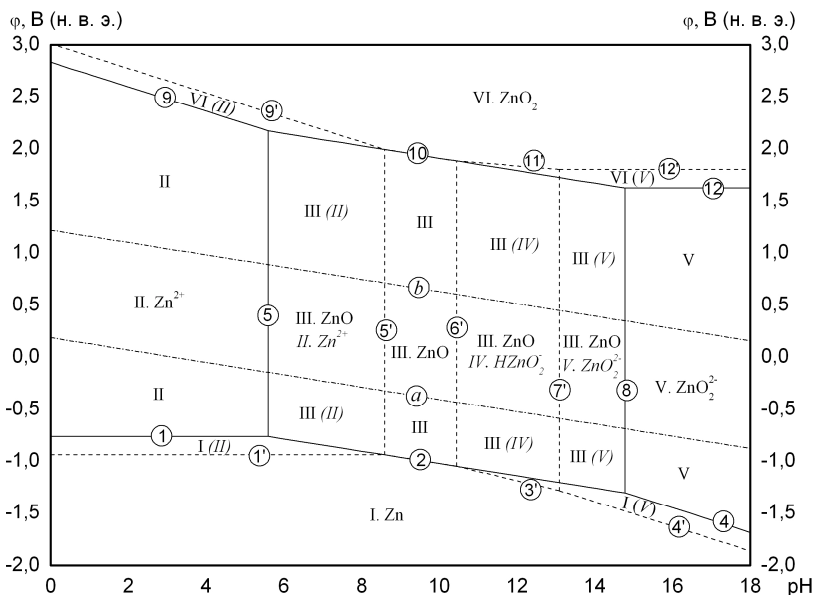


Рис. Диаграмма потенциал – рН системы Zn – H₂O при 25°C, 1 бар (воздух),
 $a_i = 1 \text{ моль/л}$ и $a_i = 10^{-6} \text{ моль/л}$ (негидратированная форма оксидов).

В этом случае для различных форм цинка (II) с увеличением рН реализуется следующая последовательность равновесий: $\text{Zn}^{2+} | \text{ZnO} | \text{HZnO}_2^- | \text{ZnO}_2^{2-}$ (на рисунке – линии 5', 6' и 7'). В более концентрированных растворах ион HZnO_2^- становится неустойчивым, и превращение осуществляется по схеме $\text{Zn}^{2+} | \text{ZnO} | \text{ZnO}_2^{2-}$ (на рисунке – линии 5 и 8).

При построении диаграммы рассмотрена только негидратированная форма оксидов, как наиболее устойчивая. Переход от негидратированной формы оксидов (ZnO , ZnO_2) к гидратированной форме (Zn(OH)_2) происходит через ряд промежуточных состояний.

На диаграмме потенциал – рН системы Zn – H₂O можно выделить 6 областей преобладания различных фаз. При этом (см. рисунок) положение областей при $a_i = 1 \text{ моль/л}$ указано обычным шрифтом, а при $a_i = 10^{-6} \text{ моль/л}$ (если они не совпадают с таковыми при $a_i = 1 \text{ моль/л}$) – выделено курсивом.

Область I – область иммунности цинка, при данных значениях равновесных потенциалов и pH металл коррозии не подвергается. Область II – область активной коррозии, в которой цинк переходит в раствор в виде катионов Zn^{2+} . Область III – область пассивности. При данных значениях потенциалов и pH на поверхности цинка образуется защитная пассивирующая плёнка, состоящая из оксида ZnO, которая препятствует дальнейшему окислению металла. Области IV и V – области транспассивности, в которых оксидная плёнка на металле переходит в раствор в виде анионов $HZnO_2^-$ или ZnO_2^{2-} .

Оксид ZnO_2 (область VI) не образует отдельную фазу, поскольку равновесное давление кислорода, необходимое для протекания реакции $2ZnO + O_2 \rightarrow 2ZnO_2$, составляет $1,3 \cdot 10^{86}$ бар. Получение диоксида цинка электрохимическим путём также практически невозможно, поскольку соответствующие реакции реализуются при потенциалах, намного превышающих потенциал выделения из воды кислорода.

Линии *a* и *b* (на диаграмме нанесены стрих-пунктиром) соответствуют работе водородного и кислородного электродов, соответственно. Область, лежащая между ними, соответствует электрохимической устойчивости воды.

Литература

1. Справочник химика [Текст] / под ред. Б. П. Никольского. – М. – Л.: Химия, 1964. – Т. 3. – 1008 с.
2. Физико-химические свойства окислов: справочник [Текст] / под ред. Г. В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник [Текст] / под ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2000. – Т. 3. – Кн. 2. – 448 с.
4. Киреев, В. А. Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций [Текст]. – М.: Химия, 1970. – С. 520.
5. Рузинов, Л. П. Равновесные превращения металлургических реакций [Текст] / Л. П. Рузинов, Б. С. Гуляницкий. – М.: Металлургия, 1975. – 460 с.
6. Справочник по электрохимии [Текст] / под ред. А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 448 с.
7. Термические константы веществ: база данных [Электронный ресурс] / руководители проекта В. С. Иориш, В. С. Юнгман. – URL: <<http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html>> (дата обращения – 05. 05. 2010 г.).

Секция 6
КОМПЬЮТЕРНАЯ ХИМИЯ.
СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ
СПОСОБНОСТЬ

ИНДУКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В КАРБОНОВЫХ КИСЛОТАХ

Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.

ГОУ ВПО Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33
E-mail: chernova_elena_m@mail.ru

Квантовая теория «атомы в молекулах» (QТАИМ) Бейдера [1] является точным и удобным инструментом исследования электронной плотности в химических соединениях. В рамках этой теории электронную плотность можно разбить на фрагменты (атомы - Ω , функциональные и атомные группы - R) и вычислить их характеристики (вклады), исходя из стандартных квантовомеханических выражений. Таким образом, молекулярные свойства могут быть найдены суммированием вкладов, отнесенных к определенным фрагментам электронной плотности [2]. Исходя из всего вышеперечисленного, можно сделать вывод, что теория QТАИМ позволяет теоретически обосновать аддитивно-групповой подход (метод) и установить границы его применимости.

Одним из основных понятий принятой модели является «переносимость вкладов» - два одинаковых фрагмента в разных молекулах обладают одинаковыми свойствами, если они имеют одинаковое распределение электронной плотности. При этом, наиболее показательной интегральной характеристикой электронной плотности фрагмента является его заряд (q).

Настоящая работа посвящена анализу распределения зарядов атомных групп в молекулах гомологического ряда карбоновых кислот: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{OH}$, где $n = 0 \div 6$. Подобное исследование позволяет расширить шкалу электроотрицательности, определить дальность распространения и степень затухания индуктивного эффекта концевых групп вдоль углеводородной цепи.

Оптимизация строения была проведена с помощью пакета прикладных программ Gaussian 03 [3] посредством метода теории функционала плотности B3LYP в базисе 6-311++G(3df,3pd). Заряды отдельных атомов Ω ($q(\Omega)$), были рассчитаны с помощью программы AIMALL [4]. Далее $q(\Omega)$ были суммированы по группам $q(R)$, $R = \text{CH}_3$, CH_2 и $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ и сведены в таблицу. В первом столбце таблицы указано число (n) групп CH_2 в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{OH}$, а одинаковые или близкие по значениям $q(\text{CH}_2)$ разнесены по столбцам так, чтобы выявить влияние

концевых групп на углеводородную цепь. В связи с различными величинами параметров групп CH_2 в табл. вводится их идентификация: $n\text{-CH}_2$, где n - порядковый номер данного фрагмента в углеводородной цепи относительно кислородсодержащей группы.

Таблица. Заряд атомных групп $q(R)$, $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{C(O)OH}$ в карбоновых кислотах, а.е.

n	CH_3	6- CH_2	5- CH_2	4- CH_2	3- CH_2	2- CH_2	1- CH_2	C(O)OH
0	0.147							-0.147
1	0.061						0.104	-0.165
2	-0.002					0.079	0.090	-0.166
3	-0.002	0.017				0.063	0.090	-0.167
4	-0.011	0.024			0.002	0.062	0.090	-0.167
5	-0.011	0.016		0.009	0.002	0.063	0.090	-0.168
6	-0.014	0.017	0.000	0.008	0.001	0.063	0.090	-0.168

Анализ значений $q(R)$ показал, что наиболее электроотрицательной группой является C(O)OH . Она стягивает электронную плотность с ближайших соседей и ее влияние (индуктивный эффект) распространяется до 4- CH_2 , что может быть описано следующим функцией: $q(n\text{-CH}_2) = 0.20161\exp(-0.75779n)$, где n - номер (расположение) группы CH_2 относительно C(O)OH (табл.).

Из распределения $q(R)$ следует, что перекрывание индуктивных эффектов концевых групп прекращается при $n \geq 5$. Сопоставление характеристик групповых фрагментов в молекулах карбоновых кислот и алканов [5] показало, при отсутствии влияния концевой группы C(O)OH заряды невозмущенных групп $n\text{-CH}_2$ ($n \geq 5$) совпадают с аналогичными в n -алканах. Графически это представлено на рисунке.

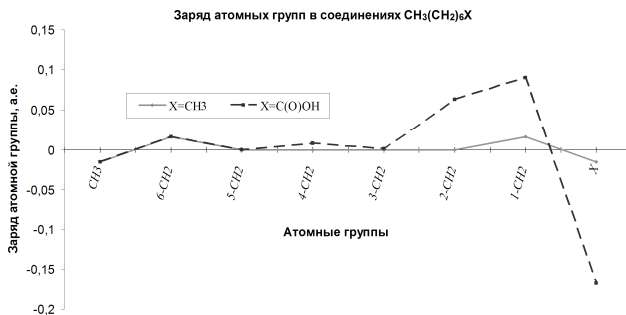


Рис. Распределение группового заряда в молекулах карбоновых кислот и n -алканов на примере $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{X}$, где $\text{X} = \text{C(O)OH}$ и CH_3

По данным, представленным в табл., можно предложить качественную шкалу электроотрицательности для карбоновых кислот:

$$\chi(-\text{CH}_2-) < \chi(-\text{CH}_3) < \chi(-\text{C}(\text{O})\text{OH}),$$

где $\chi(-\text{CH}_2-)$ - электроотрицательность «стандартной» CH_2 группы.

Выводы.

- Определена дальность распространения индуктивного эффекта в карбоновых кислотах: влияние $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ распространяется на четыре CH_2 группы, а CH_3 на одну.
- Построена качественная шкала электроотрицательности для молекул карбоновых кислот.
- Выделены переносимые группы: $q(\text{CH}_3) = -0.013$ а.е., $q(\text{CH}_2) = 0.000$ а.е., $q(\text{C}(\text{O})\text{OH}) = -0.168$ а.е.
- Найдена длина углеводородной цепи, начиная с которой не наблюдается перекрывания индуктивных эффектов концевых групп.
- Построена зависимость степени возмущения CH_2 от ее положения в цепи.

Литература

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 532 с.
2. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971. 308 с.
3. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et.al. Gaussian 03, Revision E.1. Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA, 2003.
4. Keith T.A. AIMALL, Version 10.05.04. 2010 // Web: aim.tkgristmill.com.
5. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Журн. физич. химии. 2009. Т. 83, № 2. С. 313-321.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В РАМКАХ QTAIM

Чернова Е.М., Коробейников П.А., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.

ГОУ ВПО Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33
E-mail: chernova_elena_m@mail.ru

Термодинамические свойства органических соединений наиболее часто рассчитываются с помощью феноменологических методов, в том числе с помощью аддитивно-группового подхода. В нем величина свойства определяется как сумма парциальных вкладов отдельных фрагментов [1]. Однако существующие на настоящий момент схемы содержат методические погрешности. Например, вклад в свойство группы CH_2 получают из нециклических предельных углеводородов, поэтому применение данного вклада при расчете свойств циклических соединений приводит к серьезным отклонениям от эксперимента. Чтобы скорректировать возникшую погрешность, в выражения включают поправку на неаддитивность, так для циклических молекул вводится энергия напряжения цикла, которая не имеет под собой ясного физического толкования.

Разработанная Р. Бейдером квантовая теория «атомы в молекулах» (QTAIM) [2] позволяет ввести понятие «аддитивности вкладов» на квантовом уровне. В рамках QTAIM электронную плотность молекулы можно разбить на «топологические» атомы в реальном пространстве и, применяя основные законы квантовой механики, вычислить их свойства. К подобным объектам применим принцип переносимости - если два фрагмента в различных соединениях будут иметь одинаковое распределение электронной плотности, то и свойства этих фрагментов будут одинаковыми. Следует отметить, что полной переносимости нет, однако с помощью QTAIM можно добиться минимизации итоговой погрешности. Настоящая работа посвящена изучению распределения электронной плотности в циклических углеводородах C_nH_{2n} , где $n = 3 \div 8$.

Оптимизация геометрии молекул была проведена с помощью пакета прикладных программ Gaussian 03 [3] с использованием метода теории функционала плотности B3LYP в базисе 6-311++G(3df,3pd). Характеристики отдельных атомов, были рассчитаны посредством программы AIMALL [4], после чего они были отнесены к группам CH_2 . Заряд CH_2 групп для всех рассмотренных циклических соединений (в

пределах расчетной погрешности) равен нулю, что совпадает с зарядом «стандартной» CH_2 в нециклических углеводородах [4]. Однако полная энергия этих групп в циклах отличается от таковой в *n*-алканах.

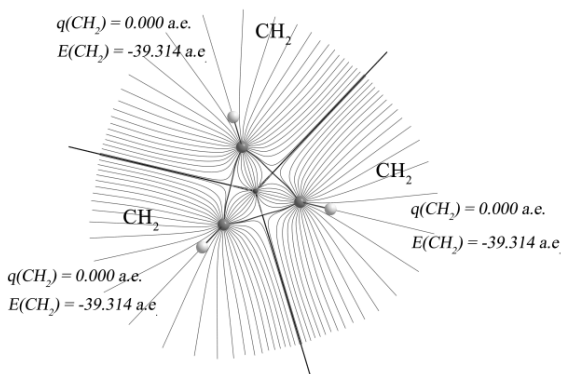


Рис. 1. Векторное поле градиента электронной плотности циклопропана

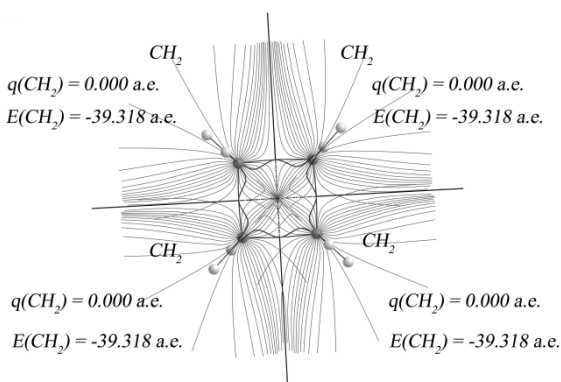


Рис. 2. Векторное поле градиента электронной плотности циклобутана

Разбиение на «топологические атомы» осуществляется на основе анализа градиента электронной плотности. В качестве примера на рис. 1 и 2 представлены векторные поля градиента электронной плоскости молекул циклопропана и циклобутана. Темные линии - граница раздела атомных групп, более светлые - линии градиента электронной плотности, берущие свое начало в бесконечности и заканчивающиеся на атомных аттракторах - центрах тяжести электронной плотности. Там же

приведены заряд и полная энергия CH_2 , полученные с помощью AIMALL.

Основной термодинамической и энергетической характеристикой молекул является энтальпия образования. Нами в рамках QТАИМ была вычислена полная энергия CH_2 -групп и сопоставлена с их парциальными энтальпийными вкладами, полученным при делении экспериментально найденной энтальпии образования на число групп CH_2 , составляющих цикл. Найденная линейная корреляция энтальпийного вклада CH_2 -группы с ее полной энергией представлена на рис. 3.

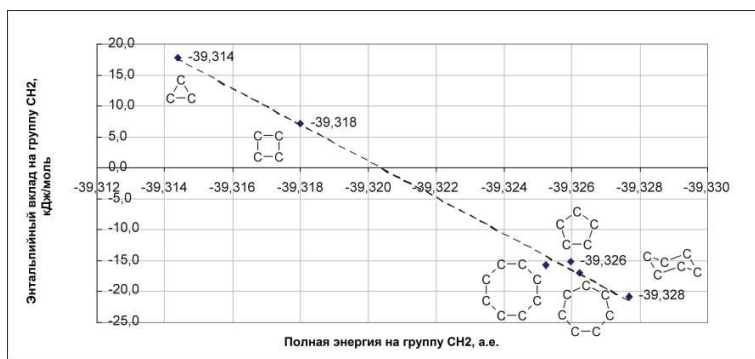


Рис. 3. Зависимость полной энергии группы CH_2 , полученной в рамках QТАИМ, от парциального энтальпийного вклада

Наличие линейной зависимости открывает возможность расчета энтальпийных вкладов групп, и, следовательно, энтальпии образования циклических молекул.

Литература

1. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971. 308 с.
2. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 532 с.
3. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et.al. Gaussian 03, Revision E.1. Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA, 2003.
4. Keith T.A. AIMALL, Version 10.05.04. 2010 // Web: aim.tkgristmill.com.
5. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д, Лебедев Ю.А. // Журн. физич. химии. 2009. Т. 83, № 2. С. 313-321.

**AB INITIO ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО
ПЕРЕМЕТАЛЛИРОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $Cp_2ZrRCl_2 - XAlBu^i_2$,
ГДЕ $X = H, Cl, Bu^i$**

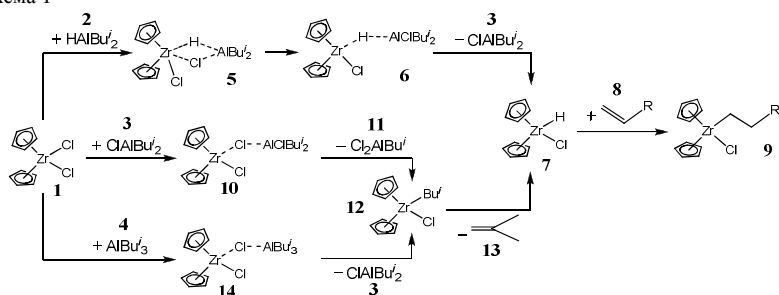
Панкратьев Е.Ю.^{1,2}, Хурсан С.Л.², Джемилев У.М.¹

¹Учреждение РАН Институт нефтехимии и катализа РАН
450075, г. Уфа, проспект Октября, 141

²Учреждение РАН Институт органической химии
Уфимского научного центра РАН
450054, г. Уфа, проспект Октября, 71
E-mail: evgeniy@pankratyeв.com

Реакцию каталитического гидроалюминирования непредельных соединений алкилаланами в присутствии комплексов Ti и Zr широко используют в органической и металлорганической химии для направленной функционализации двойных и тройных углерод-углеродных связей и получения высших алюминийорганических соединений (АОС) [1]. В ходе экспериментального [2-4] и теоретического [5-7] исследования каталитической системы $Cp_2ZrCl_2 - XAlBu^i_2$ - алкен, где Cp = циклопентадиенил C_5H_5 , $X = H, Cl, Bu^i$, было установлено (схема 1), что одним из наиболее активных интермедиатов, образующихся в данной системе, является реагент Шварца (7).

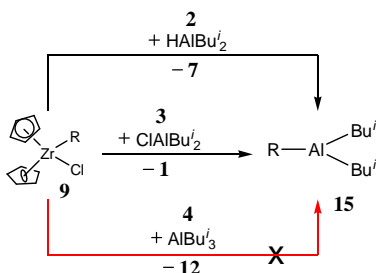
Схема 1



Гидроцирконирующее олефинов реагентом Шварца (7) приводит к цирконоценалкилхлориду (9). Конечной стадией каталитического цикла гидроалюминирования алкенов является переметаллирование при взаимодействии 9 с исходным $XAlBu^i_2$. Данная реакция заключается в переносе алкильного фрагмента от атома циркония на атом алюминия, а X - на атом циркония, в результате чего образуется ключевой продукт гидроалюминирования - высший алкилалан $RAlBu^i_2$ (15).

Парфенова с соавт. [3, 4] осуществила переметаллирование Cr_2ZrRCl с помощью HAiBu_2^i , ClAlBu_2^i и AlBu_3^i . В случае реакции цирконоценоалкилхлорида с диизобутилалюминийгидридом (ДИБАГ) и диизобутил-алюминийхлоридом (ДИБАХ) образовывались триалкилаланы, с триизобутилалюминием (ТИБА) реакция не протекала (схема 2).

Схема 2



На основе расчета в приближении RI-MP2/ Λ 2//PBE/3 ζ (ПРИРОДА 06) с учетом сольватации неполярным растворителем (толуол, RI-PBE/TZVP, ORCA 2.6.35) нами изучена реакция переметаллирования Cr_2ZrPrCl под действием HAiBu_2^i , ClAlBu_2^i и AlBu_3^i (рис. 1).

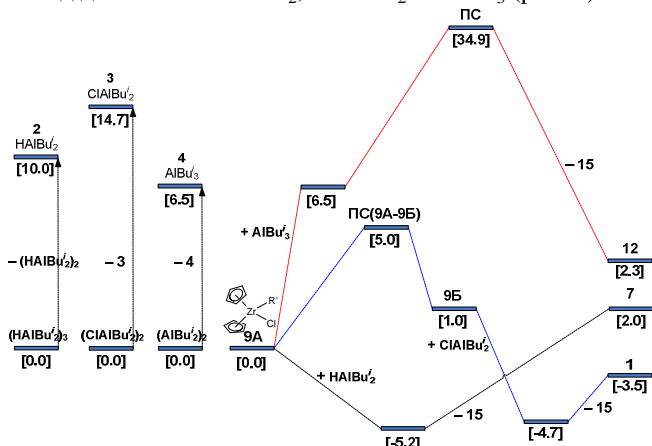


Рис. 1. Энергетическая диаграмма (ΔG^0 , ккал/моль) переметаллирования в системе Cr_2ZrPrCl - XAlBu_2^i , а также самоассоциации АОС

Показано, что в случае HAiBu_2^i реакция протекает безактивационно путем координации молекулы алюминийорганического соединения с внешней или внутренней стороны угла C-Zr-Cl и приводит к ассоциату

$\text{Cp}_2\text{ZrHCl}\cdot\text{AlBu}^i_2\text{Pr}$ ($\Delta G^0 = -5.2$ ккал/моль), который диссоциирует на конечный высший алкилалан и реагента Шварца ($\Delta G^0 = 7.2$ ккал/моль). Переметаллирование Cp_2ZrPrCl с помощью ClAlBu^i_2 протекает путем координации молекулы АОС с внутренней стороны C-Zr-Cl с образованием мостикового комплекса $\text{Cp}_2\text{ZrPrCl}\cdot\text{AlClBu}^i_2$ ($\Delta G^0 = -3.7$ ккал/моль). Внутримолекулярный лигандный обмен в последнем безактивационно приводит к ассоциату $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\cdot\text{AlBu}^i_2\text{Pr}$, который распадается на высший алкилалан и цирконоцендихлорид ($\Delta G^0 = 0.8$ ккал/моль). Взаимодействие Cp_2ZrPrCl с AlBu^i_3 приводит к образованию комплекса $\text{Cp}_2\text{ZrPrCl}\cdot\text{AlBu}^i_3$ ($\Delta G^0 = 6.5$ ккал/моль). В результате дальнейшего алкильного обмена, протекающего через четырехцентровое переходное состояние ($\Delta G^{\ddagger 0} = 28.5$ ккал/моль, $\Delta G^0 = -4.2$ ккал/моль) образуется высший алкилалан и $\text{Cp}_2\text{ZrBu}^i\text{Cl}$.

Показано, что в случае HAlBu^i_2 и ClAlBu^i_2 лимитирующей стадией процесса является первоначальная диссоциация [8] ассоциированных форм алюминийорганических соединений (HAlBu^i_2)₃ и (ClAlBu^i_2)₂, а в случае AlBu^i_3 - реакция алкильного обмена.

На основе сравнения термодинамических и активационных параметров стадий установлено, что скорость переметаллирования Cp_2ZrPrCl под действием АОС понижается в ряду $\text{HAlBu}^i_2 > \text{ClAlBu}^i_2 > \text{AlBu}^i_3$. Значение активационного барьера в случае AlBu^i_3 позволяет сделать вывод о крайне низкой эффективности процесса переметаллирования с помощью ТИБА, что подтверждается экспериментально.

Литература

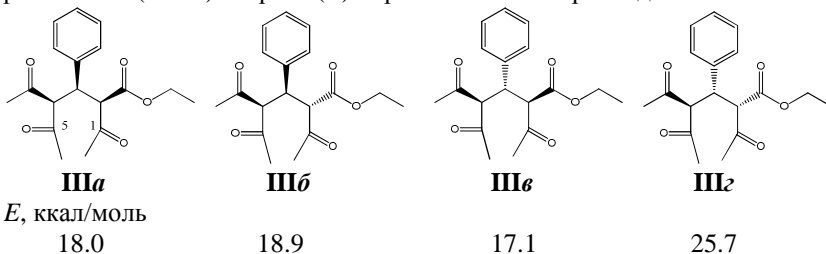
1. Толстикова Г.А., Джемилев У.М., Толстикова А.Г. Алюминийорганические соединения в органическом синтезе. Новосибирск: Акад. изд-во «ГЕО», 2009. 645 с.
2. Negishi E., Yoshida T. // *Tetrahedron Lett.* 1980. Vol. 21, № 16. P. 1501-1504.
3. Парфенова Л.В., Печаткина С.В., Халилов Л.М., Джемилев У.М. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2005. № 2. С. 311-322.
4. Печаткина С.В. Механизм реакции гидроалюминирования олефинов алкилаланами, катализируемой Cp_2ZrCl_2 : Дис. ... канд. хим. наук. Уфа: ИНК АН РБ и УНЦ РАН, 2004. 144 с.
5. Pankratyev E.Yu., Tyumkina T.V., Parfenova L.V., Khalilov L.M., Khursan S.L., Dzhemilev U.M. // *Organometallics.* 2009. Vol. 28, № 4. P. 968-977.
6. Панкратьев Е.Ю. Механизм реакции каталитического гидроалюминирования алкенов алкилаланами в присутствии Cp_2ZrCl_2 : квантовохимический подход: Дис. ... канд. хим. наук. Уфа: ИНК РАН, 2010. 183 с.
7. Pankratyev E.Yu., Tyumkina T.V., Parfenova L.V., Khalilov L.M., Khursan S.L., Dzhemilev U.M. // *Organometallics.* 2011 (статья принята к печати).
8. Панкратьев Е.Ю., Хурсан С.Л., Тюмкина Т.В., Халилов Л.М. // *Журн. структур. химии.* 2011. Т. 52, № 1. С. 33-40.

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ
РЕГИОНАПРАВЛЕННОСТИ
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АЛЬДОЛИЗАЦИИ
ЭТИЛ 2,4-ДИАЦЕТИЛ-5-ОКСО-3-ФЕНИЛГЕКСАНОАТА**

Зинина Е.А., Панкратов А.Н., Сорокин В.В.

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

Ранее нами сообщалось о регионаправленном протекании реакции внутримолекулярной альдолизации этил 2,4-диацетил-5-оксо-3-фенилгексаноата [1] и показано, что соотношение продуктов рассматриваемой внутримолекулярной циклизации (этил 3-ацетил-4-гидрокси-4-метил-6-оксо-2-фенилциклогексанкарбоксилат (**I**) и этил 3-ацетил-6-гидрокси-6-метил-4-оксо-2-фенилциклогексанкарбоксилат (**II**) = 59 : 41) с точки зрения теории возмущений объясняется смешанным (зарядовым и орбитальным) кинетическим контролем процесса. В настоящей работе нами проведено развернутое обоснование региоселективности реакции внутримолекулярной альдолизации 1,5-дикетона. Теоретически целевой циклогексанкарбоксилат может существовать в виде 8 пар энантиомеров, образующихся из дикетонов **Ша-г**, способных циклизоваться в двух ротамерных формах. Нами рассчитана (ММ2) энергия (*E*) образования изомерных дикетонов **Ша-г**.



Оказалось, что дикетон **Шв** имеет наименьшую энергию образования, что обуславливает образование двух выделяемых в ходе реакции региоизомеров. Принимая как возможный механизм альдолизации направление через депротонированный 1,5-дикетон, мы рассчитали энергетические характеристики и электронное строение анионов **IV** и **V**, образующихся при отщеплении протона от метильных групп при C5 и C1 соответственно.

Рассмотрены различные конформеры (*a-z*) анионов **IV** и **V**, различающиеся взаимным расположением карбонильных групп при углеродных атомах C1 и C5 (рис. 1 и 2). Конфигурация, обусловленная наличием хиральных центров, и поворотное состояние групп COCH₃ и COOC₂H₅ не варьировались; в противном случае резко и неоправданно возросло бы число рассматриваемых стереоизомеров и ротамеров.

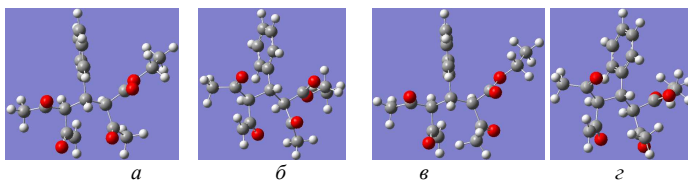


Рис. 1. Анион **IV** в оптимизированных конформациях

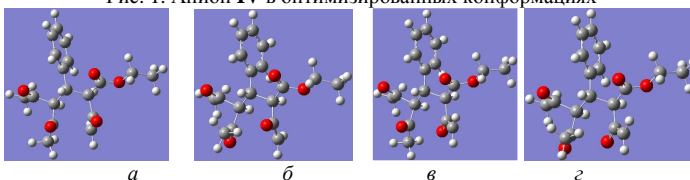


Рис. 2. Анион **V** в оптимизированных конформациях

Квантовохимические B3LYP/6-31++G(*d*)-расчеты показали (табл. 1), что в целом изолированные анионы **IV** и **V** близки по энергетическим характеристикам. Среди конформеров аниона **IV** термодинамически наиболее устойчива система **IVв**, среди ротамеров аниона **V** - конформация **Vг**.

Таблица 1

Энергетические характеристики анионов **IV** и **V** в газовой фазе
Значения сумм электронной и термической энтальпии (*H*) и свободной энергии (*G*)
в атомных единицах (а.е., хартри на частицу)^a

Анион	<i>H</i>	<i>G</i>
IVa	-1074.378851	-1074.458306
IVб	-1074.384793	-1074.465214
IVв	-1074.386207	-1074.466917
IVг	-1074.384997	-1074.464833
Va	-1074.374835	-1074.455017
Vб	-1074.385865	-1074.466197
Vв	-1074.382571	-1074.461945
Vг	-1074.386025	-1074.464904

^aВключают энергию нулевых колебаний

Относительные энергетические характеристики (ккал/моль)*

Анион	<i>H</i>	ΔG
IVa	4.616	5.403
IVб	0.887	1.069
IVв	0.000	0.000
IVz	0.759	1.308
Va	7.136	7.467
Vб	0.215	0.452
Vв	2.282	3.120
Vz	0.114	1.263

*Значения энтальпии *H* и свободной энергии *G* аниона **IVв** приняты за точки отсчета

В качестве предпосылок к внутримолекулярной циклизации анионов **IV** и **V** важны такие характеристики, как расстояние (*r*) между атомом углерода CH₂-группы при C5 или C1 и атакуемым углеродом карбонильной группы (C1 или C5), а также величины, характеризующие распределение электронной плотности на атомах углерода метиленового фрагмента и атомах карбонильных групп в положениях 1 и 5, а также на связях с участием указанных атомов (табл. 2-4). Для сравнения названные индексы показаны также для молекулы 1,5-дикетона.

Таблица 2

Величина *r* и натуральный заряд на атомах анионов **IV** и **V**

Анион	<i>r</i> , Å	Натуральный заряд на атоме				
		С в CH ₂	С в C1=O или C1 $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{---}}$ O	О в C1=O или C1 $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{---}}$ O	С в C5=O или C5 $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{---}}$ O	О в C5=O или C5 $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{---}}$ O
I	–	–	0.617	–0.542	0.614	–0.551
IVa	2.931	–0.734	0.575	–0.559	0.395	–0.748
IVб	3.818	–0.667	0.588	–0.596	0.381	–0.768
IVв	3.273	–0.688	0.608	–0.592	0.355	–0.798
IVz	4.047	–0.709	0.612	–0.606	0.376	–0.749
Va	2.756	–0.727	0.419	–0.724	0.555	–0.576
Vб	3.125	–0.684	0.370	–0.784	0.600	–0.610
Vв	3.833	–0.653	0.382	–0.772	0.582	–0.604
Vz	4.030	–0.686	0.377	–0.748	0.604	–0.634

Как видно, стабильность конформеров анионов **IV** и **V** не связана напрямую с величиной *r* и распределением электронной плотности в молекулярных системах.

Натуральный заряд на атоме углерода CH₂-группы и атомов карбонильной группы (табл. 2), а также индексы К.Б. Уайберга связей CH₂ $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{---}}$ C и C $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{---}}$ O (табл. 3) показывают, что депротонирование метильного заместителя при C1 или C5 приводит к делокализации

электронной плотности. Связи $\text{CH}_2^{\ominus}\text{C}$ и $\text{C}^{\ominus}\text{O}$ становятся близки к “полуторным”. Налицо амбидентный [2] характер анионов **IV** и **V**.

Таблица 3

Натуральный порядок некоторых связей по К.Б. Уайбергу в анионах **IV** и **V**

Анион	Натуральный порядок связи			
	$\text{CH}_2^{\ominus}\text{C}$	$\text{CH}_3\text{-C}$	C1=O или $\text{C1}^{\ominus}\text{O}$	C5=O или $\text{C5}^{\ominus}\text{O}$
1	–	1.014; 1.013	1.837	1.820
IVa	1.505	1.003	1.789	1.467
IVб	1.669	1.003	1.752	1.310
IVв	1.609	1.037	1.777	1.377
IVz	1.621	1.019	1.750	1.371
Va	1.467	1.000	1.500	1.753
Vб	1.592	1.037	1.392	1.744
Vв	1.681	1.000	1.293	1.735
Vz	1.646	1.013	1.333	1.705

Таблица 4

Электронная плотность в ВЗМО на некоторых атомах анионов **IV** и **V**

Анион	Электронная плотность в ВЗМО на атомах		
	С в CH_2	О в C1=O или $\text{C1}^{\ominus}\text{O}$	О в C5=O или $\text{C5}^{\ominus}\text{O}$
IVa	0.464	0.040	0.226
IVб	0.491	0.015	0.220
IVв	0.301	0.025	0.235
IVz	0.479	0.018	0.226
Va	0.612	0.211	0.064
Vб	0.336	0.225	0.032
Vв	0.418	0.215	0.018
Vz	0.382	0.222	0.022

Электронная плотность в ВЗМО атакующего метиленового фрагмента анионов **Va** и **Vв**, циклизующихся с образованием этил ацетил-4-гидрокси-4-метил-6-оксо-2-фенилциклогексанкарбоксилата, не противоречит наблюдаемому направлению реакции. Таким образом, рассмотрение сравнительной стабилизации изомерных карбанионных интермедиатов альдолизации приемлемо для обоснования регионаправленного маршрута циклизации 2,4-диацетил-5-оксо-3-фенилгексаноата.

Литература

1. Зинина Е.А., Панкратов А.Н., Сорокин В.В. // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сборник науч. трудов VII Всероссийской конфер. мол. ученых с международным участием. Саратов, июнь, 2010. Саратов: ООО Изд-во “КУБик”, 2010. С. 305-307.
2. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Строение, реакционная способность и механизмы реакций органических соединений. Л.: Химия. Ленинградск. отд-ние, 1991. 560 с.

ДЕСТРУКЦИЯ ДИАЦЕТОФЕНОНИЛСЕЛЕНИДА ГЛУБИННОЙ КУЛЬТУРОЙ ВЫСШЕГО ГРИБА

Мухина В.Д.¹, Юрасов Н.А.¹, Панкратов А.Н.¹, Цивилева О.М.²

¹Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН
410049, г. Саратов, проспект Энтузиастов, 13
E-mail: vporshik@mail.ru

Базидиомицет *Lentinula edodes* (шиитакe) играет исключительно важную роль в продовольственном обеспечении населения обширных регионов Земли. Направленное повышение его продуктивности и улучшение потребительских качеств является актуальной научной задачей.

Для живых организмов, стоящих на разных ступенях эволюции, показано, что недостаточная активность антиоксидантной системы - причина их старения и отмирания. В роли антиоксидантов могут выступать соединения селена, который к тому же является важным микроэлементом.

Неорганические соединения селена токсичны. Альтернативой являются селенорганические вещества, среди которых особого внимания заслужил 1,5-дифенил-3-селенпентандион-1,5 (диацетофенонилселенид, препарат ДАФС-25) - малотоксичный и внедренный в практику.

Цель настоящей работы - выявление биохимического отклика грибной культуры на присутствие препарата ДАФС-25 методами ГХ-МС, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа; обоснование полученных результатов методами квантовой химии и QSAR.

Методом ГХ-МС на полярной колонке нами изучены культуральные жидкости (КЖ) шиитакe и их гексановые экстракты. В экстрактах обнаружен ацетофенон - продукт деструкции ДАФС-25. В КЖ детектируются 1,3-дигидроксиацетон, 2-гидроксиметилфуран, 1-(2-фурил)-1,2-этандиол, 5-гидроксиметил-2-фуральдегид и 3,5-дигидрокси-6-метил-2,3-дигидро-4H-пиран-4-он.

Диацетофенонилселенид способствует проявлению тенденции к сохранению уровня 5-гидроксиметил-2-фуральдегида и названного пиранона в изолятах грибной культуры. Так, в отсутствие ДАФС-25 концентрация пиранона и фуральдегида в КЖ уже через 10 суток выращивания снижается в 3.2 и 6.1 раз соответственно в сравнении с односуточной культурой, но остается практически неизменной в присутствии ДАФС-25 при прочих равных условиях. Это доказывает

более высокую активность антиоксидантной защиты гриба при наличии ДАФС-25.

Изменение некоторых условий экспериментов ГХ-МС привело к детектированию слабого пика ацетофенона. Таким образом, в *n*-гексане наблюдается эффект концентрирования в отношении ацетофенона по сравнению с водными культуральными жидкостями.

Для трактовки этого эффекта нами проведены квантовохимическое исследование на уровне $B3LYP/6-311++G(3df,3pd)$ и расчеты QSAR-свойств по атомно-связево-аддитивным схемам.

Возможность детектирования и различие в интенсивности сигналов зависят от концентрации веществ, полярности колонки и чувствительности соединений к детектору, то есть калибровочных коэффициентов. Поэтому детектирование различных соединений в разных растворителях может быть связано с различными полярностью, поляризуемостью (и соответственно размером молекул и рефракцией) и гидрофобностью.

Нами показано, что дипольный момент молекулы ацетофенона (3.17 D) даже выше, чем в случае других соединений, что связано со значительным разделением заряда (NBO-анализ) в карбонильной группе, некомпенсированным другими полярными фрагментами.

По размеру, о котором можно судить по радиусу полости Л. Онзагера, ван-дер-ваальсовой поверхности и объему молекул, ацетофенон не выделяется среди других соединений изученной серии.

Молекулярная поляризуемость и рефракция ацетофенона выше, чем для остальных веществ, но соизмерима с данными для всех соединений, кроме 1,3-дигидроксиацетона. Названные величины в данном случае не столь критичны, поскольку эффект поляризации молекулы средой незначителен и даже выше со стороны полярного растворителя (воды).

В то же время обращает на себя внимание, что ацетофенон резко отличается от остальных соединений серии по индексу липофильности $\lg P = 1.36$. Хотя он не слишком гидрофобен, однако для всех остальных веществ ярко выражена гидрофильность (отрицательные значения $\lg P$).

Таким образом, эффект концентрирования гидрофобного растворителя *n*-гексана по отношению к ацетофенону обусловлен дифференциальной гидрофобностью исследованных соединений.

Помимо ацетофенона, продуктом разложения диацетофенонилселенида может быть элементный селен.

Мицелий гриба, растущего в присутствии препарата ДАФС-25 на синтетической среде, содержащей *D*-глюкозу и *L*-аспарагин, в течение 3-28 суток, приобрел оранжево-красную окраску.

Красноватое окрашивание начал приобретать мицелий гриба, растущего на среде с селенитом натрия, после 7 суток роста, и к 10 суткам мицелий был интенсивного красного цвета. По-видимому, окраска связана с накоплением элементарного красного селена.

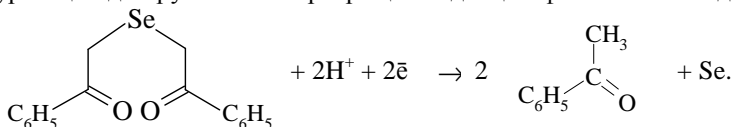
Исследование соединений, синтезируемым грибом при его культивировании в присутствии селенорганического соединения ДАФС-25, а также неорганических форм селена - селенита и селената натрия, мы проводили методом рентгеновской флуоресценции.

Изученный интервал значений начальной концентрации диацетофенилселенида в питательной среде составлял 10^{-7} - 10^{-3} моль/л с шагом один порядок величины. Визуально заметная пигментация развивалась при 10^{-5} моль/л препарата в среде. В присутствии 10^{-3} моль/л органического селенида мицелий был интенсивно-красного цвета уже через трое суток выращивания, окраска сохранялась визуально неизменной на протяжении весьма длительного культивирования, при этом характерный запах ацетофенона дополнительно свидетельствовал в пользу предположения о деструкции ДАФС-25. Те же эффекты получили при меньших величинах концентрации селенорганической добавки (0.3 ммоль/л) и возраста культуры, однако относительное содержание селена снизилось примерно в полтора раза. Еще в два раза более низким оказался относительный уровень селена в варианте опыта с селенитом натрия при той же исходной концентрации в пересчете на селен (0.3 ммоль/л), хотя красную пигментацию мицелия также наблюдали в течение всего периода выращивания 10-90 суток. Препарат ДАФС-25 в концентрации, превышающей $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, значительно ингибировал рост мицелия.

Взятый для сравнения селенат натрия, послуживший добавкой к питательной среде, пигментирующего действия на мицелий не оказывал ни при 5-суточном, ни при 90-суточном возрасте культуры.

Нами проведен рентгенофазовый анализ гиф гриба *Lentinula edodes*, выращенных с добавками соединений селена. Фаза, изоструктурная ДАФС-25, выявлена в мицелии при его выращивании в присутствии 10^{-3} моль/л диацетофенилселенида. В этом же образце выявлены следы элементарного селена. Присутствует сигнал, который можно с высокой степенью достоверности отнести к основному рефлексу селена (межплоскостное расстояние 2.998 Å).

Результаты настоящей работы дают возможность обосновать схему полуреакции деструктивного превращения диацетофенилселенида:



Селен формально окисляется, обеспечивая функцию препарата ДАФС-25 как антиоксиданта, а в целом процесс - восстановительный.

КАНАЛЫ ФРАГМЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ СНО-СОЕДИНЕНИЙ - МЕТАБОЛИТОВ БАЗИДИАЛЬНОЙ КУЛЬТУРЫ

Мухина В.Д.¹, Юрасов Н.А.¹, Панкратов А.Н.¹, Цивилева О.М.²

¹Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН
410049, г. Саратов, проспект Энтузиастов, 13
E-mail: vporshik@mail.ru

Глубинное культивирование высшего гриба - базидиомицета *Lentinula edodes* (шитакэ) приводит к образованию 1,3-дигидроксиацетона $\text{HOCH}_2\text{COCH}_2\text{OH}$, 2-гидроксиметилфурана FuCH_2OH (Fu = 2-фурил), 1-(2-фурил)-1,2-этандиола, 5-гидроксиметил-2-фуральдегида и 3,5-дигидрокси-6-метил-2,3-дигидро-4*H*-пиран-4-она, а в присутствии 1,5-дифенил-3-селенпентандион-1,5 (он же - диацетофенонилселенид, препарат ДАФС-25), вызывающего увеличение скорости роста гриба и повышение активности его внеклеточных лектинов, являющегося антиоксидантом - еще и ацетофенона $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$. Названные соединения регистрируемых методом ГХ-МС.

Ацетофенон образуется в результате биодеструкции препарата ДАФС-25.

5-Гидроксиметил-2-фуральдегид ингибирует фермент тирозиназу, ответственную за синтез грибного пигмента меланина [1].

5-Гидроксиметил-2-фуральдегид мог образоваться из *D*-фруктозы. В культуре *Lentinula edodes* происходит обратимая конверсия фруктозы в маннит, катализируемая ферментом маннитдегидрогеназой. В условиях ослабленного присутствием ДАФС-25 окислительного стресса снижается острота необходимости защиты от него и снижается биопродукция маннита. Логично, что “переброска сил” гриба с пути конверсии *D*-фруктозы в *D*-маннит способствует активизации альтернативного пути “фруктоза → 5-гидроксиметил-2-фуральдегид”.

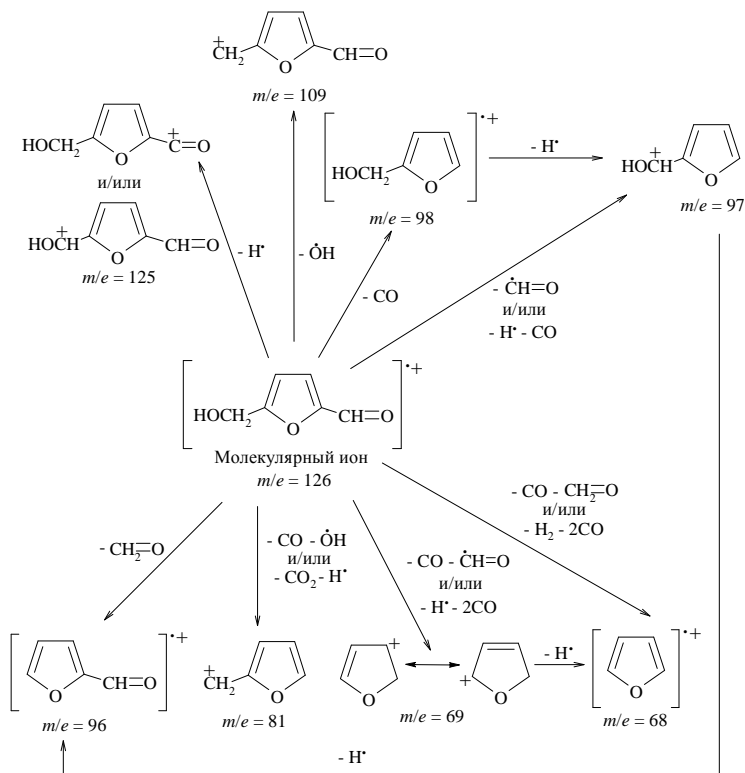
3,5-Дигидрокси-6-метил-2,3-дигидро-4*H*-пиран-4-он структурно сходен с 5-гидрокси-2-гидроксиметил-4*H*-пиран-4-оном - койевой кислотой, ингибитором меланиногенеза у грибов в условиях окислительного стресса.

Для направленного воссоздания строения молекул веществ, участвующих в метаболических процессах живых организмов, по осколкам молекул необходимо знать закономерности фрагментации молекулярных ионов веществ.

Цель настоящей работы - обоснование каналов фрагментации молекулярных ионов соединений, образующихся при метаболизме культуры гриба *Lentinula edodes* в ходе его глубинного культивирования.

На базе сведений о характере фрагментации органических соединений под действием электронного удара [2-5] нами осуществлено отнесение сигналов в масс-спектрах.

В качестве примера ниже приведена схема фрагментации 5-гидроксиметил-2-фуральдегида (m/e - отношение относительной молекулярной массы m к зарядовому числу $e = 1$):



Кратко суммируем основные результаты.

1. В условиях хромато-масс-спектрометрического исследования - электронного удара с энергией ионизирующих электронов 70 эВ молекулярный ион 1,3-дигидроксиацетона малоустойчив и склонен к элиминированию молекулы воды (особенно), а также молекулы оксида углерода(II), радикала $\cdot\text{CH}=\text{O}$ (и/или атома водорода и молекулы CO) и молекулы формальдегида $\text{CH}_2=\text{O}$.

2. Молекулярный ион ацетофенона при фрагментации отщепляет метильный $\cdot\text{CH}_3$ и ацетильный $\text{CH}_3\text{C}^+=\text{O}$ радикалы, образуя соответственно бензоильный $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^+=\text{O}$ (сигнал которого наиболее интенсивен) и фенильный C_6H_5^+ катионы.

3. Для молекулярных ионов изученных 2- и 2,5-замещенных фуранов с СНО-содержащими группами типичные тенденции фрагментации заключаются в следующем: сохранение фуранового цикла; отщепление атома и молекулы водорода, молекул оксида углерода(II), воды, формальдегида, радикалов $\cdot\text{CH}=\text{O}$, $\cdot\text{OH}$; образование катион-радикалов 2-гидроксиметилфурана $[\text{FuCH}_2\text{OH}]^{\bullet+}$, 2-фуральдегида $[\text{FuCH}=\text{O}]^{\bullet+}$, 2-фурилметильного FuCH_2^+ и 2-фуроильного $\text{FuC}^+=\text{O}$ катионов, катиона FuC^+NOH , катионов дигидрофуранов.

4. Молекулярный ион 3,5-дигидрокси-6-метил-2,3-дигидро-4H-пиран-4-она (3,5-дигидрокси-2-метил-5,6-дигидропиран-4-она) распадается с экструдированием радикала $\cdot\text{CH}=\text{O}$ (и/или атома водорода и молекулы CO), ацетильного радикала; при этом образуются низкомолекулярные СНО-содержащие катионы $[\text{C}_4\text{H}_9\text{O}]^+$, $[\text{C}_4\text{H}_8\text{O}]^+$, $[\text{C}_3\text{H}_3\text{O}]^+$, например $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}^+=\text{O}$.

Литература

1. Sharma V.K., Choi J., Sharma N., Choi M., Seo S.-Y. In vitro Anti-tyrosinase Activity of 5-(Hydroxymethyl)-2-furfural Isolated from Dictyophora indusiata // Phytotherapy Research. 2004. Vol. 18, № 10. P. 841-844.
2. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. М.: Изд-во Московск. ун-та, 1979. 240 с.
3. Панкратов А.Н., Остроумов И.Г. Установление строения молекул физическими методами. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1995. 132 с.
4. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2006. 684 с.
5. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 493 с.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ДИГИДРОФУРАНОВ И ИХ КАТИОН-РАДИКАЛОВ: ДОРЕАКЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ, КИНЕТИЧЕСКИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ФАКТОРЫ, АИМ-АНАЛИЗ

Мухина В.Д.¹, Юрасов Н.А.¹, Панкратов А.Н.¹, Цивилева О.М.²

¹Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

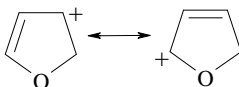
²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН
410049, г. Саратов, проспект Энтузиастов, 13
E-mail: vporshik@mail.ru

Среди возможных продуктов фрагментации молекулярного иона 2-гидроксиметилфурана нами названы катион-радикалы дигидрофуранов, для которых имеет место изомерия положения двойной связи С=C.

Дигидрофураны относятся к числу ключевых соединений в химии. Поэтому важно иметь представление об изомерном составе смеси катион-радикалов. Поскольку реакции их образования необратимы, то в жестких условиях спустя некоторое время состав смеси должен стать равновесным в результате взаимопревращения изомеров.

Изомеризация дигидрофуранов - пример аллильной перегруппировки, которая в зависимости от условий может протекать через стадии переноса протона H^+ (реакция в условиях основного катализа или некаталитическая реакция со щелочным агентом - гидроксид-ионом OH^- ; интермедиат - аллильный карбанион или сходное с ним состояние, атома водорода H^\bullet (фотохимический процесс; интермедиат - радикал аллильного типа) или "гидрид-иона" H^- (на самом деле постадийно: $-\bar{e} - H^+ - \bar{e}$; $-\bar{e} - H^\bullet$; $-H^\bullet - \bar{e}$; $-H^+ - \bar{e} - \bar{e}$; интермедиат - аллильный карбкатион). По-видимому, последний вариант реализуется при гомогенном катализе соединениями Ru, Rh.

Если рассматривать изомеризацию катион-радикалов дигидрофуранов, то может происходить отрыв от катион-радикала атома водорода H^\bullet (с образованием циклического аллильного иона карбеня, наличие которого констатируется среди осколочных ионов всех трех изученных соединений фуранового ряда):



Ион карбеня - производный от 2,3-дигидрофурана и 2,5-дигидрофурана

или протона (при этом возникает соответствующий радикал) от углеродного центра, соседнего со связью С=C.

Нами на уровне теории ВЗЛР/6-311++G(3df,3pd) изучен вопрос о взаимопревращениях дигидрофуранов и их катион-радикалов с точки зрения:

1) прочности связи С(sp³)-Н, подвергающейся разрыву, с участием тетраэдрического углерода, ближайшего к двойной связи С=C (дореакционное состояние);

2) сравнительной стабильности самих катион-радикалов дигидрофуранов (термодинамический и косвенно кинетический факторы).

Для сопоставления связей С-Н нами рассмотрены натуральный порядок связей по К.Б. Уайбергу (табл. 1) и осуществлен анализ топологических свойств электронной плотности с позиций квантовой теории “атомы в молекулах” Р.Ф.У. Бейдера (АИМ-анализ) (табл. 2).

Таблица 1

Индексы К.Б. Уайберга связей С(sp ³)-Н, ближайших к связи С=C	
Молекулярная система	Индекс К.Б. Уайберга
2,3-Дигидрофуран (I)	0.922
2,5-Дигидрофуран (II)	0.919
Катион-радикал 2,3-дигидрофурана (III)	0.204
Катион-радикал 2,5-дигидрофурана (IV)	0.185

Молекулы **I** и **II** по индексу К.Б. Уайберга не дифференцированы. В то же время в катион-радикале 2,5-дигидрофурана **IV** связи С(sp³)-Н более разрыхлены, чем в катион-радикале 2,3-дигидрофурана **III**.

Таблица 2

Некоторые свойства критических точек связей С(sp³)-Н, ближайших к связи С=C*

Молекулярная система	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ϵ
2,3-Дигидрофуран (I)	0.284	-1.005	0.00684
2,5-Дигидрофуран (II)	0.286	-1.034	0.0442
Катион-радикал 2,3-дигидрофурана (III)	0.278	-0.984	0.0189
Катион-радикал 2,5-дигидрофурана (IV)	0.272	-0.969	0.0501

* ρ_b - значение электронной плотности в критической точке связи;

$\nabla^2\rho_b$ - вторая производная электронной плотности (лапласиан плотности);

ϵ - эллиптичность

Как для молекул дигидрофуранов **I** и **II**, так и для их катион-радикалов **III** и **IV** обращают на себя внимание очень близкие значения ρ_b и $\nabla^2\rho_b$, характеризующие прочность связей С(sp³)-Н, ближайших к С=C. В то же время, судя по значению эллиптичности, в молекуле и катион-радикале 2,3-дигидрофурана искажение цилиндрической симметрии названных связей С-Н несколько меньше, чем в случае

соответствующих 2,5-изомерных молекулярных систем. Вероятно, асимметрия электронного облака является фактором дестабилизации названной связи в **II** по сравнению с **I** и в **IV** по сравнению с **III**.

В каждой из молекулярных систем **I-IV** имеется одна критическая точка пятичленного кольца со значениями электронной плотности ρ_r , 0.0467, 0.0463, 0.0480 и 0.0494 соответственно. Близкие значения ρ_r указывают на сопоставимую прочность кольца с едва заметной тенденцией ее возрастания при переходе от молекул к соответствующим катион-радикалам. Критические точки трехмерных каркасов отсутствуют.

Термодинамический фактор (табл. 3) предсказывает ту же тенденцию, что и анализ дореакционного состояния.

Таблица 3

Разностные энергетические характеристики (ккал/моль)*

Разность значений энергии	ΔH	ΔG
II – I	3.56	2.99
IV – III	17.8	17.9

*Включают энергию нулевых колебаний

В равновесной смеси в ионном объеме масс-спектрометра из двух изомерных катион-радикалов дигидрофуранов преобладает катион-радикал 2,3-дигидрофурана.

Что касается кинетического фактора в реакции изомеризации дигидрофуранов и их катион-радикалов, то, принимая во внимание наличие общего для обоих направлений реакции самого высоколежащего переходного состояния и общего интермедиата (карбениевого иона, радикала или карбаниона, одного для обоих дигидрофуранов), можно прийти к выводу, что энергия активации зависит от прочности разрываемой связи и от термодинамической устойчивости изомеров. Оба названных фактора свидетельствуют в пользу меньшего активационного барьера в ходе трансформации 2,5-дигидрофуран \rightarrow 2,3-дигидрофуран и катион-радикал 2,5-дигидрофурана \rightarrow катион-радикал 2,3-дигидрофурана.

Предпосылки, имеющие место в дореакционном состоянии, а также кинетический и термодинамический факторы реакции действуют одноподнаправленно.

Результаты квантовохимического рассмотрения согласуются с экспериментами: в условиях катализа кислотами Дж.Н. Льюиса или основного катализа, в присутствии катализаторов гидрирования, а также при облучении изомеризация протекает в направлении 2,5-дигидрофуран \rightarrow 2,3-дигидрофуран.

Секция 7
ФИЗИКО-ХИМИЯ
КОМПОЗИЦИОННЫХ
И НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕР-СИЛИКАТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Ганчо А.В., Масюк А.С., Довга И.В.

НУ «Львівська політехніка»
79013, Украина, г. Львов, ул. Ст. Бандеры, 12
E-mail: gryffon@gmail.com

В последнее время полимер-неорганические наноконпозиционные материалы находят все более широкое применение, поскольку им присущий комплекс ценных технологических и эксплуатационных свойств. При этом изменение природы компонентов и условий получения таких наноконпозиционных материалов позволяет в широком интервале регулировать эксплуатационные свойства модифицированных материалов и изделий на их основе.

Перспективным с точки зрения технологичности и эффективности получения полимер-неорганических наноконпозиционных материалов, является золь-гель переход водорастворимых силикатов, в частности натриевого жидкого стекла (НЖС), в присутствии водорастворимых полимеров. На основе исследований совместного осаждения НЖС и таких функциональноактивных водо- и спирторастворимых полимеров, как поливинилпирролидон, поливиниловый спирт, поливинилбутираль и пр. под действием кислот и некоторых органических коагулянтов установлено, что при этом образуются монодисперсные наноматериалы с размером частиц 50-100 нм с равномерно распределенными макромолекулами в силикатном каркасе [1, 2].

Определение размера взвешенных в глицерине полученных полимер-силикатных частиц при нерелеевском рассеивании световых волн в диапазоне 315-490 нм, показало, что в зависимости от содержания полимера диаметр частиц лежит в пределах 150-450 нм. Следует иметь в виду, что такое определение размера частиц дает представление о центрах рассеивания света, которые в свою очередь могут быть как индивидуальными частицами, так и агрегатами первичных частиц. Поэтому на основе дополнительных исследований, в частности с помощью определения удельной поверхности коллоидного раствора такого материала в воде (метод Сирса), было установлено, что диаметр индивидуальных частиц в полимер-силикатных наноконпозиционных агломератах составляет ≈ 10 и 50 нм при содержании полимера - 5 и 10 % масс., соответственно. Таким образом, можно считать, что первичные частицы диаметром $10-50$ нм формируются на начальных стадиях золь-гель процесса из золю НЖС и макромолекул полимера. В дальнейшем, ориентированные случайным

образом тетраэдры SiO_4 образуют кремниевый скелет с равномерно распределенными включениями полимера. В общем, увеличение содержания полимера в силикатном каркасе частиц в пределах 1,0-15,0 % масс. ведет к увеличению их размера. Следует отметить, что данная зависимость не носит прямопропорциональный характер, при этом минимальный размер наблюдается при содержании полимера 4,0-6,0 %.

Как показал комплекс спектральных исследований, смещение полос поглощения в более высокочастотный диапазон длин волн свидетельствует об образовании крепких полимер-силикатных связей во время совместного осаждения полимера и НЖС. В тоже время, дериватографический метод анализа подтвердил разный механизм термолитического разложения полимер-силикатных материалов, полученных в результате совместного золь-гель перехода, и его аналога на основе механической смеси полимера с предварительно осажденным НЖС. При этом, интенсивная термическая обработка полимер-силикатного материала, полученного совместным осаждением полимера и НЖС способствует укреплению структуры материала за счет высвобождения значительного количества воды, как из поверхности, так и с объема частиц. Мы считаем, что вместо связей между молекулами воды, которые покидают объем материала, и макромолекулами полимера либо силанольными группами, образуются дополнительные энергетические полярные центры. Такие центры, в меру уменьшения общей энергии системы, формируют дополнительные диполь-дипольные связи между частично раскрытыми функциональными группами полимера и активными свободными силанольными группами.

Композиционные материалы на основе полимер-силикатного материала и ряда термопластов (полипропилен, полиамид-6, полиэтилен) характеризуются улучшенными физико-механическими и теплофизическими показателями, в частности прочностью на разрыв, поверхностной твердостью, теплостойкостью за Вика, жаростойкостью, технологической усадкой, которые в значительной степени зависят от природы и содержания полимер-силикатного материала и расширяет сферу их использования.

Литература

1. Ганчо А. Технологічні особливості одержання полівінілпіролідон-сілікатних матеріалів / А. Ганчо, В. Левицький // ССТ-2010. – 2010. – С. 98-99;
2. Ганчо А.В. Фізико-хімічні закономірності формування полівінілпіролідон-сілікатних наноконпозиційних матеріалів / А.В. Ганчо, В.С. Левицький, О.В. Суберляк // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 6. – С.55 – 60.

ХАРАКТЕРИСТИКИ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Потехина Л.Н., Седелкин В.М.

Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского
государственного технического университета
413100, г. Энгельс, пл. Свободы, 17
E-mail: larisa_potehina@mail.ru

В последнее время все большую популярность приобретают мембранные методы, которые являются наиболее прогрессивными не только на сегодняшний день, но и на перспективу. Мембранные процессы находят широкое применение в различных отраслях промышленности.

На сегодняшний день наибольшее распространение в промышленности получает процесс ультрафильтрации, который основан на задерживании мембраной растворенных частиц с размерами 10-500 нм и молекулярной массой $M=2 \times 10^3 - 1 \times 10^6$ Да. Перспективность применения ультрафильтрации обуславливается низкими энергетическими затратами и максимальным сохранением нативных свойств продуктов. Эффективность процесса ультрафильтрации в значительной степени зависит от материала, из которого изготовлена мембрана. Поэтому поиск соответствующих композиций для изготовления мембран весьма актуален.

Авторами разработаны полимерные пленочные мембраны, получаемые из 5, 7 и 10%-ных растворов вторичных ацетатов целлюлозы (ВАЦ) в ацетоне с новым модифицирующим наполнителем.

В качестве дисперсного наполнителя использовались отходы обмолота проса (ООП), которые представляют собой разрушенную внешнюю оболочку, защищающую зерно [1, 2]. Применение таких наполнителей позволяет не только существенно снизить затраты на их получение, а, следовательно, и стоимость конечных изделий, но и использовать экологически чистое возобновляемое сырье, что расширит области применения изделий.

По данным оптической микроскопии частицы ООП имеют лепесткообразную форму со средними размерами: длиной ~ 3-4 мм, толщиной ~ 0,1мм.

Перед использованием в композиции наполнитель предварительно термообрабатывался и измельчался. Термообработка ООП проводилась без доступа кислорода при температуре 250°C в течение 90 мин. В результате термообработки изменяются объем, насыпная плотность и внешний вид наполнителя, частицы оболочек приобретают слоистую графитоподобную структуру, становятся более хрупкими и значительно легче поддаются измельчению. Наполнитель измельчался с выделением двух фракций: мелкой- 85 мк и крупной-160 мк.

Исследования проводились на мембранах, полученных из растворов ВАЦ в ацетоне, модифицированных ОПП различной концентрации [3].

В ходе исследований установлено, что степень набухания полученных мембран зависит от концентрации наполнителя и размеров его частиц: чем выше концентрация наполнителя, тем выше степень и меньше время набухания. Кинетика набухания оказалась однотипной для всех исследованных мембран.

Авторами изучены такие эксплуатационные характеристики разработанных мембран, как проницаемость по дистиллированной воде и творожной сыворотке (в зависимости от технологических параметров-давления и температуры), а также селективность.

Под проницаемостью понимали количество пермеата, получаемого в единицу времени с единицы рабочей поверхности мембраны. Установлено, что проницаемость испытываемых ВАЦ–мембран зависит от давления и их состава. Чем больше давление, тем выше проницаемость, как по воде, так и по сыворотке. Причем проницаемость по воде выше, чем по сыворотке.

Проницаемость зависит от количества наполнителя и его дисперсности. С увеличением количества наполнителя от 10,9 % до 32,4 % происходит увеличение проницаемости по воде – в 15 раз, по сыворотке – в 3 раза. ВАЦ–мембраны с наполнителем из ООП крупной фракции (160 мк) имеют бóльшую проницаемость по сравнению с ВАЦ– мембранами, наполненными мелкой фракцией (85 мк).

Показано, что проницаемость сильно зависит от концентрации исходного раствора ВАЦ в ацетоне. Наибольшую проницаемость имеют мембраны, изготовленные на основе 5%-ого исходного раствора ВАЦ в ацетоне (327 л/м² час).

В результате анализа проведенных ранее исследований было установлено, что оптимальным по проницаемости является давление $P=0,3$ МПа. В связи с этим нами изучена зависимость проницаемости от температуры при $P=0,3$ МПа.

Температурные зависимости снимались на мембранах, изготовленных на основе 5%-ого исходного раствора ВАЦ в ацетоне с наполнителем из ООП мелкой (25,6-32,4% масс.) и крупной фракции (10,9-32,4% масс.), а также на мембранах, изготовленных на основе 7%-ого исходного раствора ВАЦ в ацетоне с наполнителем из ООП крупной фракции (14,5-25,3% масс.).

Результаты исследования показали, что с повышением температуры от 25 до 45°C проницаемость по сыворотке ВАЦ-мембран возрастает. Увеличение количества вводимого наполнителя и его дисперсности также приводит к росту проницаемости с температурой.

Под селективностью понимали способность мембран разделять компоненты смеси. Для характеристики селективности использовали величину задерживающей способности (коэффициента селективности). Селективность мембран выражается в процентах или долях единицы.

На основании полученных экспериментальных данных выявлено снижение селективности ВАЦ-мембран с ростом давления, а также подтверждено уменьшение селективности ВАЦ-мембран с увеличением концентрации и дисперсности наполнителя.

Полученные эксплуатационные характеристики разработанных мембран сравнивались с подобными характеристиками известных мембран. Установлено, что разработанные мембраны, модифицированные ООП, по селективности являются лучшими, а по проницаемости не уступают известным мембранам и могут быть рекомендованы к использованию в промышленности, в частности, для извлечения сывороточных белков из вторичного молочного сырья.

Внедрение результатов данной разработки позволит расширить утилизацию вторичного сырья в молочной промышленности, а также отходов растениеводства.

Работа выполнена в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2011) годы», а также программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса (У.М.Н.И.К.)».

Литература

1. Чельшева И.А. Использование отходов растениеводства в качестве наполнителей полимерных композиций / И.А. Чельшева, Л.Г. Панова // Вестник Саратовского государственного технического университета.-2006.-№4(16).-Вып.1.-С.40-46.
2. Свешникова Е.С., Чельшева И.А., Панова Л.Г. Использование отходов сельскохозяйственного производства для наполнения полимеров.//Пластические массы.-2008.-№1-с.29-31.
3. Заявка 2010106591 «Смесь для формирования ацетатцеллюлозной ультрафильтрационной мембраны (варианты). /Седелкин В.М., Потехина Л.Н.// 24.02.2010г.

Секция 8
КАТАЛИЗ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

ПРЕВРАЩЕНИЕ Н-ГЕКСАНА И Н-ГЕКСАДЕКАНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ Ni+Ce/H-ЦВМ

Степанов М. Ю., Игнатъев С.В., Авраменко А.А., Кузьмина Р.И.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: stst2121@yahoo.com

Одной из основных целей вторичных процессов переработки углеводородного сырья является получение высокооктановых компонентов автомобильных бензинов, а также ценных сжиженных газов – сырья для последующих нефтехимических производств.

В настоящее время в процессе переработки углеводородного сырья применяют алюмосиликатные цеолитсодержащие катализаторы.

В процессе каталитического крекинга применяют алюмосиликатные цеолитсодержащие катализаторы. Цеолитсодержащие катализаторы крекинга имеют несколько лучшие регенерационные характеристики, чем аморфные алюмосиликаты, и более активны и селективны по выходу компонентов бензина.

Постоянно увеличивающийся спрос на моторные топлива требует дальнейшего углубления переработки нефти, усовершенствования технологических процессов по переработке тяжелых вакуумных дистиллятов и остаточных фракций.

В данной работе проведено исследование активности цеолитсодержащего катализатора Ni+Ce/H-ЦВМ, его влияние на степень и направления превращения н-гексана и гексадекана.

Полный экспериментальный цикл проводился в три этапа:

- а) активирование катализатора;
- б) процесс крекинга;
- в) регенерация катализатора после ведения процесса.

Исследования проводили на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении, в интервале температур 350-550°C с шагом в 50°C, так как по литературным данным это оптимальный режим для выхода продуктов превращения углеводородов по топливному варианту. Загрузка катализатора - 6 см³, размер зерна 2,0-3,0 мм. Процесс превращения н-гексана и н-гексадекана осуществлялся в инертной среде гелия при скорости подачи сырья 4 мл/ч. В результате процесса получен газ сложного состава и жидкофазный продукт.

Анализ жидких продуктов проводился на газо-жидкостном аналитическом стационарном лабораторном хроматографе «Кристалл

5000», предназначенном для анализа жидких проб органических соединений с температурой кипения до 250°C методом газожидкостной и газоадсорбционной хроматографии. Идентификация компонентов осуществлялась с использованием стандартов «Алкилаты», «Нафта», «Риформат». Расчет концентраций компонентов (вес. %, объем. %, моли %), средней молекулярной массы, относительной плотности, давления насыщенных паров, октановые числа по исследовательскому и моторному методам, температуры выкипания, проводится с помощью программы «Хроматэк – Аналитик», специально разработанной для детального углеводородного анализа.

При расчете хроматограмм использовали метод внутренней нормализации.

В ходе эксперимента установлено, что процесс превращения н-гексана направлен в сторону образования продуктов каталитического крекинга, изомеризации, ароматизации.

Показано, что конверсия н-гексана и н-гексадекана на катализаторе Ni+Ce/H-ЦВМ возрастает с увеличением температуры и является максимальной при 500°C для н-гексана и при 400°C для н-гексадекана (98,9% и 99,0 % масс. соответственно).

Выход продуктов C₁ – C₂ каталитического крекинга н-гексана и н-гексадекана на катализаторе Ni+Ce/H-ЦВМ увеличивается с ростом температуры (до 34,5 % и 20,0 % масс. соответственно).

Содержание углеводородов C₃-C₄ плавно возрастает с ростом температуры и является максимальным при 450°C (52,0 % для н-гексана и 35,0% масс. для н-гексадекана). Очевидно, что процесс превращения н-гексана приводит к преимущественному образованию углеводородов C₃-C₄.

Установлено, что выход изоалканов C₄-C₅ при увеличении температуры процесса плавно снижается до 3,2% и 6,0 % масс. для н-гексана и н-гексадекана соответственно. т.к. происходит перераспределение превращения н-гексана и н-гексадекана в сторону образования аренов путем последовательного дегидрирования и дегидроциклизации н-парафинов.

Содержание ароматических углеводородов растет с увеличением температуры и при 550°C составляет 28,2 масс % для н-гексана и 35,6% для н-гексадекана.

Таким образом, установлено, что процесс превращения н-гексана и н-гексадекана направлен в сторону образования продуктов каталитического крекинга, изомеризации, ароматизации.

КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ОГРАНИЧЕНИЯ ВОДОПРИТОКА В НЕФТЯНЫЕ СКВАЖИНЫ

Игнатьев С.В., Краснов М.И.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
410012, г. Саратов, Астраханская, 83
E-mail: ignatiev-s-v@yandex.ru

Добыча и извлечение нефти за последние годы в России непрерывно растет и выводит по этим показателям ее на первые места. Вместе с тем в нефтяной отрасли накопилась масса проблем, основными из которых являются интенсификации добычи нефти, снижения обводненности продукции и повышения нефтеотдачи пластов. Это обусловлено рядом факторов, основными из которых являются переход большинства высокопродуктивных нефтяных месторождений на позднюю стадию эксплуатации и ввод в разработку новых месторождений с трудноизвлекаемыми запасами. Одним из перспективных методов физико-химического воздействия на пласт с целью повышения нефтеотдачи является использование гелеобразующих составов для регулирования потоков и фильтрационных сопротивлений в призабойной зоне и в глубине пласта.

Известно, что жидкое стекло и другие соединения кремния способны к гелеобразованию с хорошо регулируемым индукционным периодом. В связи с этим исследованы гелеобразующие составы для ограничения водопритока в нефтяные скважины на их основе. При взаимодействии жидкого стекла с кислыми агентами выделяется кремниевая кислота, которая образует золь, переходящий со временем в гель. Силикатный гель имеет пространственную структуру, в которой молекулы кремниевой кислоты связаны между собой валентными и водородными связями, что определяет прочность геля, образование его во всем объеме рабочего раствора и предотвращает выделение осадка кремниевой кислоты в отдельную фазу.

В данной работе в качестве водоизолирующей системы предложены композиции на основе жидкого стекла. Исследована кинетика гелеобразования силиката натрия (плотностью $1,35 \text{ г/см}^3$ и силикатным модулем 2,8) с различными отверждающими агентами (кремнефтористоводородная и лимонная кислоты, кремнефтористый калий, пропиленкарбонат), взятых в количестве от 1 до 5% от массы жидкого стекла. Все композиции образуют прочные гели,

удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к составам для изоляционных работ, так как обладают: достаточной прочностью, позволяющей обеспечить изоляцию; имеют разную скорость гелеобразования при различной концентрации отвердителя. Это позволяет выбирать наиболее рациональное время гелеобразования в зависимости от пластовой температуры.

С целью разработки состава для работы при высоких пластовых температурах, что особо актуально ввиду строительства все более глубоких скважин, также проведены исследования гелеобразующего состава, включающего кроме жидкого стекла продукты гидролиза тетраэтоксисилана. Показано, что композиция с оптимальным содержанием жидкого стекла в количестве 9 % об. термостабильна и может быть использована для ремонтных работ на высокотемпературных скважинах до 150 °С.

Для ограничения водопритока в скважинах с высокой степенью обводненности пластовой водой предложен состав на основе коллоидного оксида кремния (IV) от 40 до 20%, подкисленный до $pH=7,0-7,5$. Установлено, что данная композиция термостабильна в интервалах температур от 50 до 150 °С. Гель образуется непосредственно при контакте с пластовой водой, что значительно упрощает технологию водоизоляции.

Таким образом, предложены новые составы для ограничения водопритока в нефтяные скважины, работающие до 150 °С, при высокой степени обводненности. Конкретные рецептуры составов подбираются исходя из пластовых условий.

Научный руководитель: д.х.н., профессор Кузьмина Р.И.

Секция 9
ТЕОРИЯ И МЕТОДИКА
ПРЕПОДАВАНИЯ ХИМИИ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНТЕРАКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ РАЗВИТИЯ МОНОЛОГИЧЕСКОЙ РЕЧИ ШКОЛЬНИКОВ ПРИ ОБУЧЕНИИ ХИМИИ

Григорьева Г.В., Ячная Т.П., Лагутин М.Б., Дорофеев М.В.

Московский институт открытого образования (МИОО)
125167, г. Москва, Авиационный переулок, д. 6
E-mail: gala1258@yandex.ru

Формирование и развитие предметной монологической речи школьников на начальном этапе изучения химии является актуальной проблемой в методике обучения. Одно из возможных направлений в ее решении — использование цифровых образовательных технологий, в частности, опорных схем, содержащих интерактивные элементы и анимацию.

Термин «опорный сигнал» в педагогическую практику ввел известный педагог-новатор В.Ф. Шаталов [3]. Содержание и методику использования опорных сигналов и схем в школьном химическом образовании разрабатывают И.И. Супоницкая и Н.И. Гоголевская [2]. Эти средства обучения отличаются тем, что включают образный план излагаемого материала, разбитого на блоки информации, в которых учебное содержание представлено в наглядной и компактной форме с помощью рисунков и условных знаков, расположенных в определенной логической последовательности, вытекающей из содержания темы [2].

С целью изучения влияния современных цифровых технологий на формирование и развитие предметной речи восьмиклассников при обучении химии были разработаны анимированные опорные схемы, содержащие интерактивные компоненты. Созданные ресурсы соответствовали известным дидактическим и методическим принципам [1]. Мы предположили, что использование интерактивных опорных схем на уроках химии позволит эффективно сформировать и развить предметную речь школьников. Педагогический эксперимент по проверке гипотезы проводился в 8-х классах ГОУ средняя общеобразовательная школа № 1226 города Москвы в 2010/2011 учебном году.

Контрольная группа (КГ) включала 22 человека, экспериментальная (ЭГ) — 24 человека. В обе группы вошли учащиеся с различным уровнем сформированности знаний, предметных и общеучебных умений, с разной степенью устойчивости познавательного интереса. В

каждой группе были выделены три подгруппы: I — мотивированные учащиеся, проявляющие повышенный интерес к предмету, успевающие на «отлично»; II — учащиеся, не испытывающие затруднений при изучении химии, успевающие на «хорошо» и «отлично»; III — учащиеся, проявляющие пониженный интерес к изучению предмета, испытывающие затруднения. Данные, представленные в табл. 1, свидетельствуют о репрезентативности выборки КГ и ЭГ.

Таблица 1

Состав контрольной и экспериментальной групп

Группа	Подгруппы		
	I	II	III
Экспериментальная	45%	25%	30%
Контрольная	35%	35%	30%

На констатирующем этапе эксперимента был проведен устный опрос учащихся по теме «Первоначальные химические понятия» с записью каждого ответа на диктофон и последующим изучением монологического речевого пласта. Анализ *лингвистического компонента* (ЛК) включал две характеристики: грамматически правильная речь (правильное образование форм слов, корректное согласование слов в словосочетании) и лексически грамотная речь (правильное употребление фразеологических оборотов, отсутствие тавтологии, «слов-паразитов»). Анализ *предметного компонента* (ПК) предполагал оценку правильного использования научных терминов, логики изложения и аргументации ответа, полноты изложения и богатства предметной лексики.

На формирующем этапе эксперимента анализировались монологи учащихся по теме «Кислород, оксиды, горение». В ЭГ восьмиклассники использовали анимированные опорные схемы с интерактивными компонентами. Во время ответа с помощью компьютерной мыши ученики могли выбирать необходимые элементы схемы — опорные сигналы, при этом открывались новые информационные блоки с анимированными изображениями и видеофрагментами (без звука). В КГ школьники выстраивали свой рассказ по статичной опорной схеме (на бумажном носителе), включающей все элементы анимированного аналога, использованного в ЭГ.

Для каждой подгруппы были подсчитаны средние баллы соответственно по темам: «Первоначальные химические понятия» (ПХП) и «Кислород, оксиды, горение» (Кислород). Динамика изменения средних баллов показана на рис. 1.

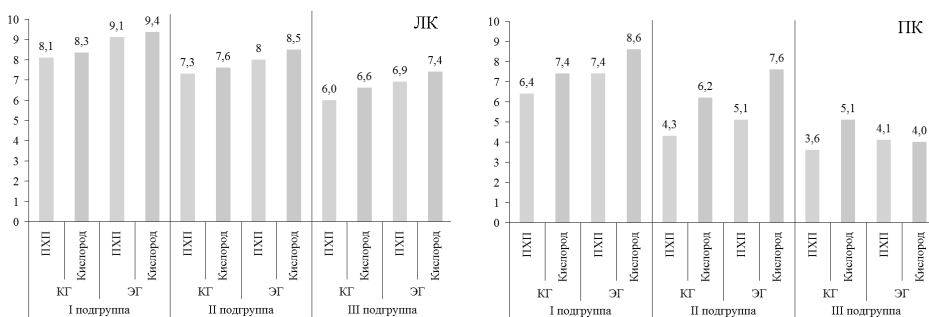


Рис. 1. Динамика изменения степени владения лингвистическим (ЛК) и предметным (ПК) компонентами.

Из представленных на рис. 1 гистограмм видно, что исходный уровень владения как ЛК, так и ПК возрастает от III к I подгруппе. Наблюдается устойчивый прирост речевых умений ЛК и ПК учащихся в обеих группах. Прирост ЛК увеличивается от I к III подгруппе. Для учащихся одной подгруппы прирост ЛК в КГ и ЭГ примерно одинаковый.

Наибольший прирост ПК у представителей II подгруппы, чуть меньше — I подгруппы. Причем, прирост ПК в ЭГ выше, чем в КГ, т.е. показатели развития речевых умений восьмиклассников, которые отвечали не по статическим картинкам, а по динамическим анимированным моделям с интерактивными компонентами, были выше.

Таким образом, исследование показало наличие положительной связи между использованием интерактивных компонентов и развитием монологической речи у школьников с высоким исходным уровнем сформированности речевых умений. Однако у учащихся III подгруппы ЭГ, проявляющих пониженный интерес к изучению предмета, испытывающих затруднения в обучении, наблюдалось снижение (небольшой отрицательный прирост) степени владения ПК.

Литература

1. Дорофеев М.В., Григорьева Г.В. Требования к учебной мультимедийной презентации. // Обучение химии в 2010/2011 учебном году. Методические рекомендации / Под ред. проф. Оржековского П.А. — М.: МИОО, 2010. — С. 163 – 172.
2. Супоницкая И.И., Гоголевская Н.И. Обобщающие опорные схемы по химии: методика конструирования и использования, примеры схем с описанием. — М: Изд-во МПГУ, 2003. — 58с.
3. Шаталов В. Ф. Учить всех, учить каждого // «Педагогический поиск» / Сост. М.Н. Баженова. — М.: Педагогика, 1987. — С. 141 – 204.

СИСТЕМА ВАК В КУРСЕ ОБЩЕЙ ХИМИИ И ХИМИИ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ БУДУЩИХ МЕТАЛЛУРГОВ (НА ПРИМЕРЕ ГРУПП ВФ МИСИС)

Мялкин И.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950, г. Н.Новгород, пр. Гагарина, 25
E-mail: i.v.myalkin@gmail.com

Современным специалистам – металлургам необходимо хорошее знание. Им предстоит разрабатывать и внедрять новые технологии переработки металлургического сырья, создавать новые материалы, решать экологические проблемы металлургии.

Чтобы обеспечить высокое качество образования при относительно небольшом количестве часов аудиторных занятий, предусмотренных в учебном плане технического вуза на изучение этих дисциплин, необходимо сделать каждый вид аудиторных занятий предельно эффективным, в том числе используя возможности информационных технологий, интенсифицировать внеаудиторную работу, обучить студентов навыкам самостоятельного поиска материала. В этом может помочь Система ВАК (Визуал-Аудиал-Кинестетик). У каждого студента преобладает один из трех элементов общения:

1. Визуальный
2. Аудиальный
3. Кинестетический

Применение информационных технологий (в том числе ВАК) способно расширить объем и качество восприятия студентов.

По мнению автора, образование должно использовать те же технологии передачи и обработки информации, что и современная наука. Это позволит специалистам сразу эффективно включиться в производственную деятельность.

При проведении лекционных и семинарских занятий по химии в среде мультимедиа, включаются презентационные текстовые слайды, в том числе с анимационными эффектами, иллюстрации, интерактивные таблицы и фотографии химических веществ и аппаратуры, видеоролики с записями химических экспериментов, трехмерные интерактивные изображения молекул и кристаллических структур. Для разъяснения ряда наиболее сложных вопросов курса и механизмов процессов

использованы эффекты анимации и пошаговое объяснение с помощью анимированных схем.

Внедрение современных технологий визуализации позволяет решать две задачи: создание интереса к изучению предмета и повышение уровня усвоения материала учащимся. Во время обучения студенты глубже понимают сложные разделы курса не только благодаря наглядности и информационной насыщенности материала, но и благодаря новому свойству электронного учебного материала – интерактивности, существенно повышающей качество самостоятельной работы учащегося. Нельзя забывать и о значительном улучшении общего впечатления о дисциплине, о «получении удовольствия» от учебы. [1]

Применение мультимедийных технологий позволяет сократить затраты времени на предъявление фактической информации и уделить больше внимания анализу и осмыслению фактов. Комплект обновленных курсов по общей химии и химии металлов является этапом инновационной деятельности и направлен на повышение эффективности обучения химии и улучшения качества подготовки специалистов для российской науки и промышленности.

Литература

1. Теория и методика обучения химии. Учебно-методический комплекс/ Авт.-сост. Т.В. Логунова.-Н.Новгород: НГПУ,2008.-124с.

ИЗ ОПЫТА ОБУЧЕНИЯ ХИМИИ – ИНТЕРАКТИВНО

Солощева Т.А., Иванова И.С.

РГПУ им. А.И. Герцена,
191186, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки д.48
E-mail: tiatiana@mail.ru

Наиболее часто термин «интерактивное обучение» упоминается в связи с информационными технологиями, дистанционным образованием, с использованием ресурсов Интернета, а также электронных учебников и справочников, работой в режиме онлайн. Однако, обращаясь к смыслу самого слова, интерактивное - *inter* (взаимный), *act* (действовать), следует, что интерактивное обучение – это обучение, осуществляемое в форме совместной деятельности обучающихся и обучающего: все участники образовательного процесса взаимодействуют друг с другом, обмениваются информацией, совместно решают проблемы, моделируют ситуации, оценивают действия коллег и свое собственное поведение, погружаются в реальную атмосферу делового сотрудничества по разрешению проблем. При этом осуществляется постоянная смена режимов деятельности: игры, дискуссии, работа в малых группах, небольшой теоретический блок.

Как же реализовать интерактив при обучении химии? Апробация исследования проводилась в школе № 15 г. Санкт-Петербурга при изучении темы «Металлы» в элективном курсе «Избранные главы неорганической химии – 10 класс».

На уроке по теме «Щелочные металлы» для повторения материала пройденного в 9 классе использовалась технология «Светофор». Ученикам был продемонстрирован небольшой видеофрагмент. На столах лежали 3 цветных карточки (красная, желтая, зелёная). После видеофрагмента учитель высказал утверждение, что мы наблюдали реакцию серы с водой. Ученики, согласные с утверждением, поднимали зелёную карточку; несогласные – красную; сомневающиеся – желтую. После этого кто-то из учащихся поднявших карточки одного цвета, выдвигал свою версию и доказывал свой выбор. Далее сообщалось, что это была реакция щелочного металла с водой. Обсуждались высказанные учениками утверждения.

На уроке по теме «Щелочноземельные металлы» для ответа на *вопрос*: Почему Ca(OH)_2 - гидроксид кальция (или гашеная известь) в

смеси с песком и водой (известковый раствор) используется в строительстве? Применялась технология «Аквариум». Для этого группа делится на 2 части. В центр садятся 5-6 участников в круг. Они «рыбы». Вокруг них становятся остальные участники группы, они «рыбаки». Учащиеся внутреннего круга активно участвуют в обсуждении предложенного учителем вопроса. «Рыбаки» наблюдают и вступают только тогда, когда чья – либо версия их заинтересовала; они дополняют, задают вопрос, конкретизируют. При этом «рыбак» должен встать рядом с «рыбкой», которая его привлекла своей версией. *Ответ:* эта смесь постепенно затвердевает, т.к. гидроксид кальция поглощает углекислый газ из воздуха, в результате чего образуется карбонат кальция. Одновременно образуются силикаты кальция за счет реакции взаимодействия гидроксида кальция с диоксидом кремния (песок). Процесс затвердевания идет медленно, вследствие небольшого содержания углекислого газа в воздухе.

Еще одна технология интерактивного бучения - «на линии огня». Она применялась на последнем уроке по теме «Металлы». На уроке обсуждались достоинства и недостатки пяти металлов: натрия, кальция, железа, алюминия и серебра. Учитель заранее подготовил карточки с текстами о достоинствах и недостатках металлов. Учащиеся прочитывали текст. После чего они, сидя лицом друг к другу, так, что каждый имел непосредственного противника начинали обсуждение. Одна сторона отвечала за аргумент «за», другая – за аргумент «против». Начинали дискуссию «плюсы», оппоненты, корректно, высказывали критические замечания. Каждый старался убедить противника. Через каждые 4 минуты вступали представители следующего металла. По окончании дискуссии представителями конкретного металла на доске и в тетради записываются основные моменты. На общее обсуждение выносятся вопросы: «Какие аргументы использовались?»; «Чью сторону было легче отстаивать?».

Бесспорным плюсом использования интерактивных технологий является то, что отношения подчиненности заменяются на партнерские отношения. А также усиливается мотивация и интерес к науке, появляются условия для творчества в обучении.