

МОЛОДОЙ
Учёный



II Международная научная конференция

СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЯ: УСПЕХИ И ДОСТИЖЕНИЯ



Чита

Главный редактор: *И. Г. Ахметов*

Редакционная коллегия сборника:

М. Н. Ахметова, Ю. В. Иванова, А. В. Каленский, В. А. Куташов, К. С. Лактионов, Н. М. Сараева, О. А. Авдеюк, О. Т. Айдаров, Т. И. Алиева, В. В. Ахметова, В. С. Брезгин, О. Е. Данилов, А. В. Дёмин, К. В. Дядюн, К. В. Желнова, Т. П. Жуйкова, Х. О. Жураев, М. А. Игнатова, В. В. Коварда, М. Г. Комогорцев, А. В. Котляров, В. М. Кузьмина, С. А. Кучерявенко, Е. В. Лескова, И. А. Макеева, Т. В. Матроскина, Матвиенко Е. В., М. С. Матусевич, У. А. Мусаева, М. О. Насимов, Г. Б. Прончев, А. М. Семахин, А. Э. Сенцов, Н. С. Сенюшкин, Е. И. Титова, И. Г. Ткаченко, С. Ф. Фозилов, А. С. Яхина, С. Н. Ячинова

Руководитель редакционного отдела: *Г. А. Кайнова*

Ответственные редакторы: *Е. И. Осянина, Л. Н. Вейса*

Международный редакционный совет:

З. Г. Айрян (Армения), П. Л. Арошидзе (Грузия), З. В. Атаев (Россия), К. М. Ахмеденов (Казахстан), Б. Б. Бидова (Россия), В. В. Борисов (Украина), Г. Ц. Велковска (Болгария), Т. Гайич (Сербия), А. Данатаров (Туркменистан), А. М. Данилов (Россия), А. А. Демидов (Россия), З. Р. Досманбетова (Казахстан), А. М. Ешиев (Кыргызстан), С. П. Жолдошев (Кыргызстан), Н. С. Игисинов (Казахстан), К. Б. Кадыров (Узбекистан), И. Б. Кайгородов (Бразилия), А. В. Каленский (Россия), О. А. Козырева (Россия), Е. П. Колпак (Россия), В. А. Куташов (Россия), Лю Цзюань (Китай), Л. В. Малес (Украина), М. А. Нагервадзе (Грузия), Ф. А. Нурмамедли (Азербайджан), Н. Я. Прокопьев (Россия), М. А. Прокофьева (Казахстан), Р. Ю. Рахматуллин (Россия), М. Б. Ребезов (Россия), Ю. Г. Сорока (Украина), Г. Н. Узаков (Узбекистан), Н. Х. Хоналиев (Таджикистан), А. Хоссейни (Иран), А. К. Шарипов (Казахстан)

Современная химия: успехи и достижения: материалы II Междунар. науч. конф. (г. Чита, апрель 2016 г.). — Чита: «Молодой ученый», 2016. — iv, 48 с.

ISBN 978-5-905483-20-2

В сборнике представлены материалы II Международной научной конференции «Современная химия: успехи и достижения». Предназначен для научных работников, преподавателей, аспирантов и студентов химических специальностей, а также для широкого круга читателей..

УДК 54
ББК 24

СОДЕРЖАНИЕ

1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ

Гостищев И.А.Изучение коррозии железа в уксусной кислоте в присутствии экстракта листьев и корней *Chelidonium majus L.* 1**Литвинова Г.Н., Мальцева И.Е., Костикова Г.В., Жилев В.И.**

Извлечение скандия, тория и РЗЭ фосфиноксидом разнорадикальным из серноокислых и смешанных растворов 3

4. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Школьников Е.И., Киселева Е.А., Мاستрюков М.В., Журилова М.А.

Изучение влияния количества активатора на характеристики активированного угля из ольховых пород древесины. 8

5. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Коркина О.А., Габрук Н.Г.

Оценочные методы в установлении натуральности продуктов детского питания 13

Кулиев К.А., Вердизаде Н.А., Исмаилова Ш.Ю.

Исследование комплексообразования меди (II) с 2,6-дитиол-фенолом и гидрофобными аминами 16

Усманова Х.У., Жураев И.И., Сманова З.А.

Сорбционно-флуоресцентное определение вольфрама 23

Яхшиева З.З., Сманова З.А., Кутлимуротова Н.Х.

Определение ионов золота спектроскопическим методом. 24

6. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Берсенева О.А., Кулемина О.А.

Полимеры нового поколения 27

Джураева Ш.Д., Сафарова Г.Э.

Синтез и вероятный механизм образования 2-хлорфенил-азо-4-гидроксифенил-карбокси-3. 29

Мирхамитова Д.Х., Хабиев Ф.М., Тешабаев Б., Худайберганаева С.З.

Синтез N-винилморфолина винилированием морфолина в гомогенных и гетерогенных условиях 32

Петухова Ю.Г.

«Зеленая химия» в органическом синтезе. 34

8. ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Федусенко И.В., Федорев О.С.

Влияние полиакриламидного реагента на бентонитовые водно-глинистые суспензии 38

9. БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Давыдова В.В., Данилова М.В., Марьясов М.А., Шевердов В.П., Насакин О.Е.

Анальгетическая, противомикробная и жаропонижающая активность метиловых эфиров
3-ацил-5-циано-4h-пиран-2-карбоновых кислот. 42

Давыдова В.В., Данилова М.В., Марьясов М.А., Шевердов В.П., Насакин О.Е.

Цитостатики на основе цианосодержащих гетероциклов 45

1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ

Изучение коррозии железа в уксусной кислоте в присутствии экстракта листьев и корней *Chelidonium majus L.*

Гостищев Игорь Александрович, учитель химии
МБОУ СОШ № 4 г. Белгорода

При археологических раскопках находят предметы из черных металлов различной степени сохранности. Наличие продуктов коррозии недопустимо при консервации музейных экспонатов и окраске архитектурных деталей из чугуна и стали. В процессе реставрации приходится проводить расчистку от ржавчины и напластований красочных слоев, восполнение утрат, защиту от развивающейся коррозии. Удаление ржавчины и других продуктов коррозии — обязательный процесс в реставрации изделий из черного металла [1, с. 155].

При использовании сильных кислот для обработки реставрируемого предмета наряду с удалением продуктов коррозии (ржавчины) железа происходит значительное растворение металла в кислоте, что крайне нежелательно, поскольку может привести к утрате внешнего вида и свойств обрабатываемого предмета. Специалисты-реставраторы для решения данной *проблемы* применяют: а) сложносоставные смеси сильных и слабых кислот, в том числе входящих в Список прекурсоров, оборот которых в РФ ограничен [2, с. 46–51], [1, с. 156]; б) сокращение времени обработки сильной кислотой, что не позволяет полностью удалить продукты коррозии и чревато риском испортить реставрируемый предмет; в) введение дорогих и труднодоступных для неспециалиста веществ-ингибиторов, уменьшающих скорость взаимодействия железа и его сплавов с кислотами [2, с. 51], [1, с. 163]. К сожалению, эти способы не подходят для широкого применения реставраторами-любителями. Решению данной проблемы посвящено наше исследование.

В [3, с. 89–91] описывается возможность применения в качестве ингибиторов коррозии солянокислых экстрактов чистотела, хохлатки, дымянки, алтея лекарственного и тысячелистника. Чистотел большой (*Chelidonium majus L.*) — это распространенное растение умеренного пояса Евразии [4, с. 717], ядовит, содержит около 20 алкалоидов, в том числе берберин [5, с. 19–28], применяется как лекарственное растение и ценный источник биологически активных веществ [6, с. 39–41].

Гипотеза. Мы предполагаем, что для уменьшения потерь металла во время обработки предметов из железа и его сплавов от продуктов коррозии (ржавчины) можно использовать не только водный раствор уксусной кис-

лоты, но и уксуснокислый экстракт корней и листьев чистотела большого (*Chelidonium majus L.*), который выступает в роли ингибитора растворения железа в уксусной кислоте.

Объектом исследования является процесс взаимодействия железа и уксусной кислоты при комнатной температуре.

Предмет исследования — влияние состава травильного раствора (концентрация кислоты, наличие экстракта корней и листьев чистотела) на характер растворения железа в уксусной кислоте при комнатной температуре.

Цель исследования — изучить влияние состава травильного раствора на характер растворения железа в уксусной кислоте при комнатной температуре.

Задачи:

1. Изучить динамику изменения массы железного предмета во времени при разных мольных соотношениях железо/уксусная кислота при комнатной температуре.
2. Изучить динамику растворения железа в уксуснокислом экстракте корней и листьев чистотела большого *Chelidonium majus L.* при комнатной температуре.
3. Разработать параметры оценки процесса растворения железа в уксусной кислоте.
4. Проанализировать зависимость эффективности коррозии от мольного соотношения железо/уксусная кислота в начальный момент времени.
5. Сравнить скорость коррозии в растворе уксусной кислоты и в уксуснокислых экстрактах корня и листьев чистотела большого.

В качестве предмета, подвергаемого коррозии, были выбраны гвозди, сделанные из конструкционной углеродистой стали марки Ст1пс, содержащей ~99% железа. В нашем исследовании были построены графики зависимости массы предмета, подвергаемого коррозии, от времени для реакционных систем с мольным соотношением железо/уксусная кислота в пределах от 0,206 до 1,625. Обнаружено, что при недостатке кислоты взаимодействие начинается не сразу, а после некоторого периода (от 5 до 14 дней), во время которого продукты реакции не обнаруживаются в реакционной смеси.

Для описания процесса коррозии введем понятие *эффективности коррозии* \mathcal{E}_m — отношение массы рас-

творившегося железа к исходной массе, умноженное на 100 %:

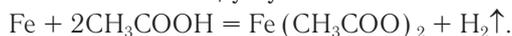
$$\mathcal{E}_m = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100 \%, \text{ где}$$

m_1 — масса предмета, подвергаемого коррозии, в данный момент времени, г,

m_0 — исходная масса предмета, подвергаемого коррозии, г.

Чем больше эффективность коррозии в данный момент времени, тем больше потеря массы предмета, подвергаемого коррозии, а значит, быстрее растворяется железо за изучаемый промежуток времени при данных мольных соотношениях железо/уксусная кислота.

Эффективность коррозии за данный промежуток времени возрастает с увеличением избытка кислоты — увеличивается тангенс угла наклона прямой, описывающей зависимость процентного отношения массы растворившегося железа к исходной массе от времени. Наименьшая эффективность коррозии зафиксирована при стехиометрических соотношениях железо/уксусная кислота 1 к 2 по реакции:



Построив зависимость тангенса угла наклона данных прямых от мольного соотношения железо/уксусная кислота, можно создать карту значений эффективности коррозии во времени. Изучив данную карту, сделаем вывод, что для целей реставрации металла можно использовать:

Слабые растворы уксусной кислоты (порядка 10–30 масс. %), что дает некоторый период неактивности, во время которого не наблюдается растворение металла, но в дальнейшем тангенс угла наклона для эффективности коррозии сопоставим с системами, в которых наблюдается сильный избыток кислоты. При этом есть риск возникновения вторичной коррозии металла в водной среде (ржавление) и развития плесневых грибков в реакционной системе после того, как вся кислота прореагировала.

Системы с мольным соотношением, соответствующим стехиометрическим коэффициентам в реакции образования ацетата железа (II). При этом наблюдается наиболее пологий график зависимости эффективности коррозии от времени.

Затем приготовили реакционные системы: железо — 70% уксусная кислота, железо — экстракт корней чистотела 70%-ной уксусной кислотой, железо — экстракт листьев чистотела 70%-ной уксусной кислотой. В нашем исследовании были построены графики зависимости массы предмета, подвергаемого коррозии, от времени в исследуемых системах.

Использование уксуснокислого экстракта чистотела вместо раствора уксусной кислоты изменяет характер зависимости растворения железа с линейной на квадратичную. На графике, который описывает растворение железа в экстракте корней чистотела, наблюдается линейный участок в период, во время которого добавление ингибитора не имеет эффекта. В экстракте корней чистотела за первые 7 дней растворяется ~8% массы железа, что сопоставимо с чистым раствором уксусной кислоты без добавки инги-

битора. В то время как использование экстракта листьев чистотела кардинально замедляет процесс растворения — за 7 дней потерян всего 1% от исходной массы железа.

С течением времени влияние ингибитора становится более заметным: за период 55–57 дней в экстракте корней чистотела коррозия замедлилась в 2 раза, а в экстракте листьев — в 3 раза относительно раствора уксусной кислоты без добавок.

Также в нашей работе оценивали *скорость коррозии* по значению величины K_t — процентное отношение массы растворившегося железа к исходной массе за единицу времени (эффективность коррозии в единицу времени):

$$K_t = \frac{m_0 - m_1}{m_0 \cdot t} \cdot 100 \% = \frac{\Delta m}{t}, \text{ где}$$

m_1 — масса предмета, подвергаемого коррозии, в данный момент времени, г;

m_0 — исходная масса предмета, подвергаемого коррозии, г;

t — время коррозии, дней;

\mathcal{E}_m — эффективность коррозии — отношение массы растворившегося железа к исходной массе, умноженное на 100%.

Проанализировав график зависимости скорости коррозии от времени, заметим, что в экстракте листьев чистотела наблюдается равномерное увеличение скорости коррозии за весь изучаемый период при сравнительно малых значениях величины K_t . В то время как на графике для экстракта корней чистотела есть резкий скачок, который говорит об изменениях в характере взаимодействия железа с экстрактом, которые можно объяснить относительно медленным связыванием уксусной кислоты в комплекс или процессом сорбции экстрактивных веществ на поверхности предмета, подвергаемого коррозии.

Таким образом, для целей реставрации металла предпочтительно использовать не раствор уксусной кислоты, а уксуснокислый экстракт листьев чистотела большого, содержащий природные ингибиторы коррозии.

Были получены следующие результаты:

1. Изучена динамика изменения массы железного предмета во времени при разных мольных соотношениях железо/уксусная кислота при комнатной температуре. Выявлена линейная зависимость уменьшения массы железа при взаимодействии с уксусной кислотой. Для систем с недостатком кислоты растворение начинается по истечении некоторого периода неактивности. Чем больше избыток кислоты, тем больше потеря металла за равный промежуток времени.

2. Исследована зависимость эффективности коррозии от мольного соотношения железо/уксусная кислота в начальный момент времени. Наименьшая эффективность коррозии железа в уксусной кислоте наблюдается при стехиометрических соотношениях реагирующих веществ.

3. Изучена динамика растворения железа в уксуснокислом экстракте корней и листьев чистотела большого *Chelidonium majus L.* при комнатной температуре в избытке уксусной кислоты. Показано положительное вли-

яние уксуснокислого экстракта листьев и корней чистотела большого *Chelidonium majus L.* на замедление растворения железа в уксусной кислоте: скорость коррозии железа в экстракте корней чистотела замедляется в 2 раза, а в экстракте листьев — в 3 раза по сравнению с чистым раствором уксусной кислоты.

4. Для описания процесса коррозии железа в уксусной кислоте предложен параметр «эффективность коррозии» \mathcal{E}_m , связанный с изменением массы предмета, подвергаемого коррозии, а также параметр «скорость коррозии K_t », характеризующий изменение эффективности коррозии во времени.

Таким образом, для целей реставрации металла предпочтительно использовать не раствор уксусной кислоты,

а уксуснокислый экстракт листьев чистотела большого, содержащий природные ингибиторы коррозии, либо травильный раствор, содержащий добавки экстракта листьев чистотела большого.

Результаты данного исследования можно использовать:

1. в качестве демонстрационного эксперимента при изучении темы «Металлы» в курсе химии 11 класса;
2. для разработки состава, который будет применяться для удаления ржавчины в целях реставрации;
3. для создания краски на водной основе, в которой в качестве красителя можно использовать смесь солей железа (III);
4. при изготовлении средства для протравливания тканей кустарным способом.

Литература:

1. Никитин, М.К. Химия в реставрации [Текст]/М.К. Никитин, Е.П. Мельникова — Л.: Химия, 1990. — с. 155–164.
2. Кирьянов, А.В. Реставрация археологических предметов [Текст]/А.В. Кирьянов — М.: Издательство Академии наук СССР, 1960. — с. 24–25, с. 46–51.
3. Ольгин, О.М. Опыты без взрывов [Текст]/О.М. Ольгин — М.: Химия, 1995. — с. 89–91.
4. Биологический энциклопедический словарь [Текст]/М.С. Гиляров и др. — М.: Советская энциклопедия, 1986. — с. 717–718.
5. Потопальский, А.И. Препараты чистотела в биологии и медицине [Текст]/А.И. Потопальский — Киев: Наукова думка, 1992. — с. 19–28.
6. Ерофеева, Л.Н. Биологически активные вещества чистотела большого и их фармакологические свойства [Текст]/Л.Н. Ерофеева, В.Н. Бубенчикова, Е.В. Баркалая // Фармация. — 1997. — Т. 46. № 6. — с. 39–41.

Извлечение скандия, тория и РЗЭ фосфиноксидом разнорадикальным из сернокислых и смешанных растворов

Литвинова Галина Николаевна, студент
Московский технологический университет

Мальцева Ирина Евгеньевна, магистр, аспирант;
Костикова Галина Валерьевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Жилов Валерий Иванович, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник
Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук

В последнее время все больший интерес в России проявляется к разработке месторождения «Томтор», являющимся уникальным по запасам редкоземельных элементов (РЗЭ) и скандия. Содержание оксидов промышленно-ценных элементов в руде изменяется в широких пределах (%): Nb-1,63÷16,43; Y-0,178÷2,94; Sc-0,0146÷0,098; Σ РЗЭ — 2,2÷27,79. Также в рудах этого месторождения содержится уран (0,018÷0,0892%) и торий (0,0191÷0,3040%) [1].

Чаще всего для вскрытия монацитовых концентратов применяют сернокислотный метод, в результате чего образуются растворы, содержащие ценные компоненты, высококонцентрированную серную кислоту, фосфат-анионы.

Для переработки полученных растворов может быть использован метод жидкостной экстракции с использованием экстрагентов различных классов и их смесей. Целью настоящей работы являлось изучение возможности извлечения ценных компонентов (РЗЭ, Sc, Th) из сернокислых и смешанных сульфатных растворов фосфиноксидом разнорадикальным (ФОР).

Фосфиноксид разнорадикальный (ФОР) был единственным из класса оксидов третичных фосфинов, который получали в СССР в промышленном масштабе иодидным методом. В настоящее время производство его прекращено. Ведущие фирмы Японии, Канады и США выпускают триоктилфосфиноксид и его аналоги: про-

дукт, включающий разные радикалы нормального строения C_6-C_8 (Суапех 923), стерически загруженный оксид, в котором два линейных радикала C_8 заменены на разветвленные 2,4,4-триметилпентильные радикалы (Суапех 925), и др. [2].

Для оценки экстракционной способности ФОР была получена зависимость величин коэффициентов распределения (D) Sc, Th и РЗЭ от концентрации фосфиноксида в органической фазе при экстракции из 3М H_2SO_4 (рис. 1). В качестве экстрагента были использованы растворы ФОР в декане с добавкой 10% изоамилового спирта, что, как было показано ранее [3], не снижает экстракционную способность и предотвращает образование второй органической фазы.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при концентрации ФОР более 25% (0,64 М), степень извлечения Sc превышает 80%, однако степень извлечения Th также составляет более 40%, что не позволяет рассматривать ФОР как экстрагент для селективного извлечения Sc. Степень извлечения РЗЭ не превышает 9% для всего исследованного интервала концентраций ФОР.

Далее для 25% ФОР была получена зависимость величин коэффициентов распределения скандия, тория, лантана (как легкого РЗЭ) и иттербия (как тяжелого РЗЭ) от концентрации серной кислоты в равновесной водной фазе (рис. 2).

Во всем интервале концентраций H_2SO_4 лучше всех рассматриваемых элементов экстрагируется скандий, однако величины коэффициентов его распределения не превышают 4, величины коэффициентов разделения (β) Sc/Th не выше 5, что согласуется с ранее полученными данными (рис. 1) и не является достаточным для проведения экстракционного процесса его селективного извлечения.

Одним из основных компонентов экстракционной системы является серная кислота. Во всем рассматриваемом интервале ее концентраций величины D не превышают 0,1, что свидетельствует о слабой экстракционной способности ФОР по отношению к H_2SO_4 .

Далее, для увеличения коэффициентов распределения рассматриваемых элементов, в систему была добавлена азотная кислота (рис. 3). Однако, несмотря на существенно лучшую экстрагируемость нитратов Sc, РЗЭ и Th [4], это привело к падению величин D Sc и Th за счет конкурирующей экстракции азотной кислоты.

РЗЭ практически не экстрагируются ни из сернокислых (рис. 2), ни из смешанных нитратно-сульфатных растворов (рис. 3).

Также было рассмотрено введение в экстракционную систему $LiNO_3$. Как и в предыдущем случае (рис. 3), это привело к падению величин коэффициентов распределения Sc и Th за счет перехода в органическую фазу HNO_3 .

Далее была получена зависимость величин коэффициентов распределения Sc, Th, La и Yb от изменения относительных концентраций $LiNO_3 - H_2SO_4$ в равновесной водной фазе ($\Sigma [LiNO_3 + H_2SO_4] = 3M = const$) (рис. 4, табл. 1).

Для всех рассмотренных элементов наблюдается возрастание коэффициентов распределения с увеличением относительного содержания $LiNO_3$, что связано как с высокой высаливающей способностью нитрата лития, так и с лучшей экстрагируемостью нитратов Sc, Th и РЗЭ. Величины $D H^+$ также увеличиваются за счет преимущественного перехода в органическую фазу азотной кислоты. Во всем интервале концентраций H_2SO_4 и $LiNO_3$ скандий и торий экстрагируются совместно, и оптимальным усло-

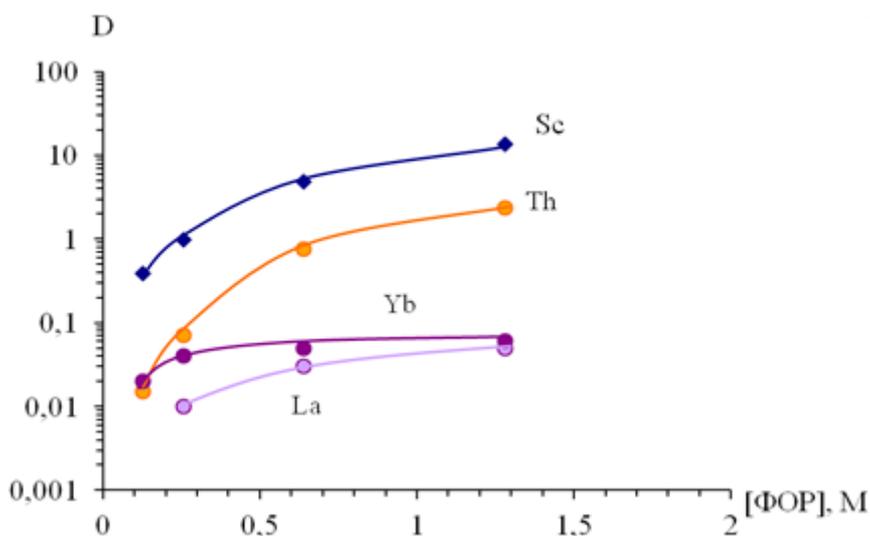


Рис. 1. Зависимость величин коэффициентов распределения (D) Sc, Th, La, Yb от концентрации ФОР в декане с добавкой 10% изоамилового спирта при экстракции из равновесной водной фазы, содержащей 3М H_2SO_4 . $[Sc]_{исх.} \sim 5$ г/л, $[Th]_{исх.} \sim 5$ г/л, $[La]_{исх.} \sim 5$ г/л, $[Yb]_{исх.} \sim 5$ г/л

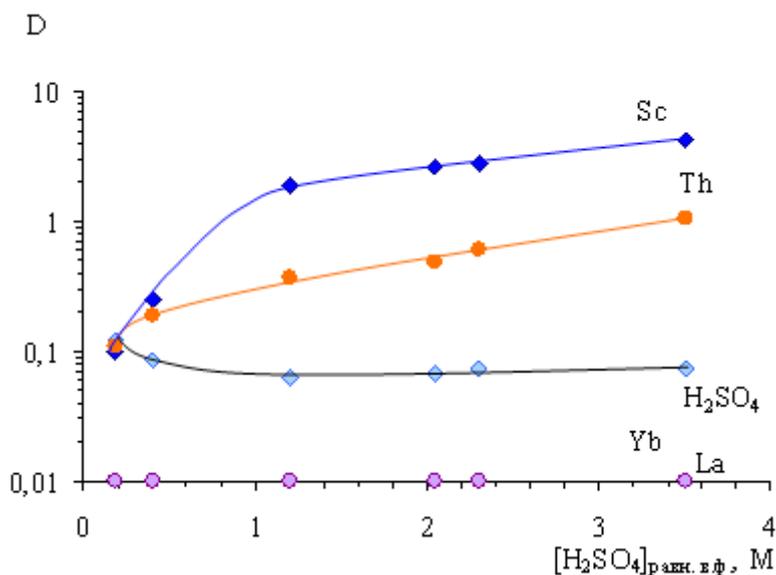


Рис. 2. Зависимость величин коэффициентов распределения (D) Sc, Th, La, Yb и H₂SO₄ от концентрации серной кислоты в равновесной водной фазе [Sc]_{исх.} ~5 г/л, [Th]_{исх.} ~10 г/л, [La]_{исх.} ~5 г/л, [Yb]_{исх.} ~5 г/л. Экстрагент – 25% ФОР в декане с добавкой 10% изоамилового спирта

вием их отделения от тяжелых и легких РЗЭ является интервал соотношений LiNO₃:H₂SO₄ 1:2 и 1:1.

Так как после вскрытия монацита в сернокислых растворах в значительных количествах может содержаться фосфат-анион, что может оказать существенное влияние на свойства экстракционной системы, для выбранных условий разделения были определены величины коэффициентов распределения и разделения Sc, Th, La, Yb в присутствии 0,5М Na₃PO₄ методом масс-спектропии

с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на приборе Agilent 7500се (табл. 2). В этом случае коэффициенты распределения скандия и, соответственно, коэффициенты разделения Sc/РЗЭ несколько уменьшаются. Для тория и РЗЭ присутствие в экстракционной системе фосфат-анионов не оказало существенного влияния на величины коэффициентов распределения и разделения.

Таким образом при соотношении в исходном водном растворе сульфат и нитрат-анионов равном 1:2 и 1:1

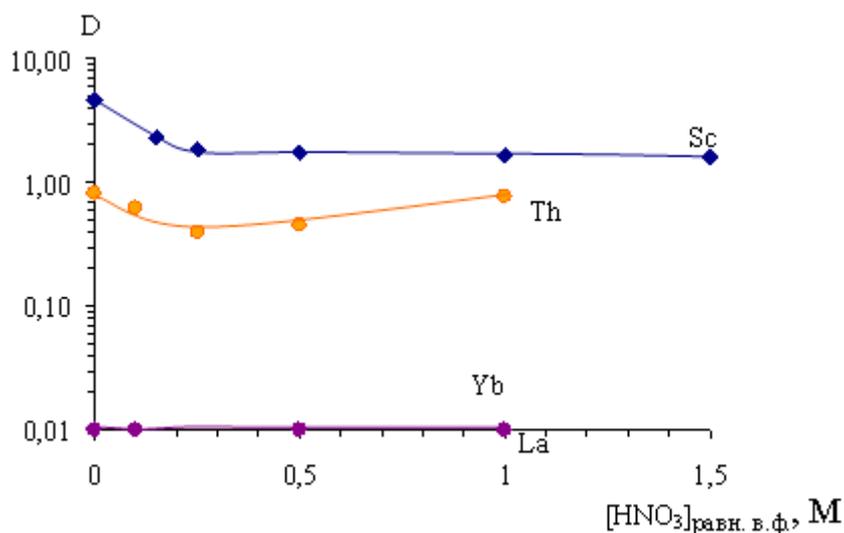


Рис. 3. Зависимость величин коэффициентов распределения (D) Sc, Th, La, Yb от концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе на фоне 3М H₂SO₄. [Sc]_{исх.} ~5 г/л, [Th]_{исх.} ~10 г/л, [La]_{исх.} ~5 г/л, [Yb]_{исх.} ~5 г/л. Экстрагент – 25% ФОР в декане с добавкой 10% изоамилового спирта

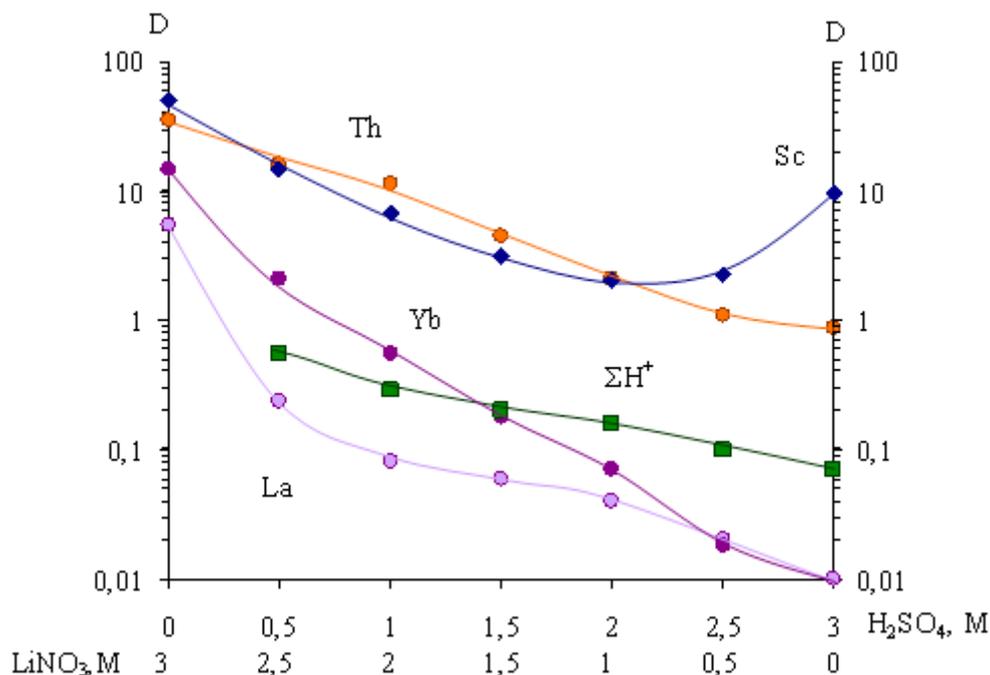


Рис. 4. Зависимость величин коэффициентов распределения (D) Sc, Th, La, Yb от изменения относительных концентраций $\text{LiNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ в равновесной водной фазе ($[\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4]=3M=\text{const}$). $[\text{Sc}]_{\text{исх.}} \sim 2$ г/л, $[\text{Th}]_{\text{исх.}} \sim 8$ г/л, $[\text{La}]_{\text{исх.}} \sim 5$ г/л, $[\text{Yb}]_{\text{исх.}} \sim 5$ г/л. Экстрагент – 25% ФОР в декане с добавкой 10% изоамилового спирта

Таблица 1

Величины коэффициентов разделения (b) в зависимости от изменения относительных концентраций $\text{LiNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ в равновесной водной фазе ($[\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4]=3M=\text{const}$). $[\text{Sc}]_{\text{исх.}} \sim 2$ г/л, $[\text{Th}]_{\text{исх.}} \sim 8$ г/л, $[\text{La}]_{\text{исх.}} \sim 5$ г/л, $[\text{Yb}]_{\text{исх.}} \sim 5$ г/л. Экстрагент – 25% ФОР в декане с добавкой 10% изоамилового спирта

$[\text{H}_2\text{SO}_4], \text{M}$	$[\text{LiNO}_3], \text{M}$	$b_{\text{Sc/La}}$	$b_{\text{Th/La}}$	$b_{\text{Sc/Yb}}$	$b_{\text{Th/Yb}}$
0,0	3,0	9,09	6,36	3,37	2,36
0,5	2,5	61,6	67,0	7,04	7,66
1,0	2,0	82,0	140	11,9	20,4
1,5	1,5	51,6	75,1	17,2	25,0
2,0	1,0	51,2	52,5	29,3	30,0
2,5	0,5	114	55,0	152	73,3
3,0	0,0	970	88,0	9700	880

Таблица 2

Величины коэффициентов распределения (D) Sc, Th, La, Yb и разделения (b) в зависимости от изменения относительных концентраций $\text{LiNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ в равновесной водной фазе ($[\text{LiNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4]=3M=\text{const}$) в присутствии 0,5M Na_3PO_4 . $[\text{Sc}]_{\text{исх.}} \sim 2$ г/л, $[\text{Th}]_{\text{исх.}} \sim 8$ г/л, $[\text{La}]_{\text{исх.}} \sim 5$ г/л, $[\text{Yb}]_{\text{исх.}} \sim 5$ г/л. Экстрагент – 25% ФОР в декане с добавкой 10% изоамилового спирта

$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{M}$	LiNO_3, M	D Sc	D Th	D La	b Sc/La	b Th/La	D Yb	b Sc/Yb	b Th/Yb
1,0	2,0	2,71	10,6	0,09	30,1	117	0,51	5,31	20,8
1,5	1,5	1,54	3,72	0,07	22,0	53,1	0,15	10,3	24,7

для избирательного экстракционного извлечения Sc и Th трагента может быть использован фосфиноксид разнора- и их отделения от тяжелых и легких РЗЭ в качестве экс- дикальный.

Литература:

1. Толстов, А. В. Массив Томтор крупнейший из «редких» // Наука и техника в Якутии. — 2011. — № 2 (21). — с. 16–23.
2. Сокальский, М. А., Сокальская Л. И., Татарников А. В., Утилизация отравляющих веществ и полупродуктов их синтеза: получение на их основе ионообменных материалов для гидрометаллургии. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). — 2001. — Т. XLV. — № 5–6. — с. 157–162.
3. Костикова, Г. В., Кутепова О. А., Резник А. М., Цивадзе А. Ю., Крылов Ю. С., Сальникова Е. В. Экстракция минеральных кислот нейтральными фосфорорганическими соединениями из смешанных нитратно-хлоридных сред // Вестник МИТХТ. — 2013. — Т. VIII. — № 6. — с. 88–94.
4. Костикова, Г. В., Данилов Н. А., Крылов Ю. С., Корпусов Г. В., Сальникова Е. В. Исследование экстракции скандия из различных сред. (Сообщение 1). Экстракция скандия из азотнокислых растворов // Радиохимия. — 2005. — Т. 47. — № 2. — с. 162–166.

4. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Изучение влияния количества активатора на характеристики активированного угля из ольховых пород древесины

Школьников Евгений Иосифович, доктор технических наук, доцент;
Киселева Елена Александровна, кандидат технических наук, научный сотрудник
Объединенный институт высоких температур РАН

Мастрюков Максим Валерьевич, магистрант
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Журилова Мая Анатольевна, студент
Московский физико-технический институт

В инфраструктуре современного мира все чаще возникают вопросы по аккумулярованию и передаче электрической энергии, становящиеся актуальными и требующими ответов. Одним из привлекательных вариантов ответа может быть суперконденсатор с углеродными электродами. Благодаря высоким значениям удельных мощностей, большим скоростям заряда и разряда и длительному времени жизни, данные устройства активно завоевывают различные области энергетики, стационарного и транспортного назначения.

Энергоемкость суперконденсаторов повышается за счет увеличения емкости двойного электрического слоя углеродных электродов. Углеродные электроды — сложная многокомпонентная система, обладающая высокоразвитой активной поверхностью, хорошей электронной и ионной проводимостью. Качество работы углеродных электродов во многом зависит от их структуры и исходного углеродного материала. К сожалению, структура слоя и протекающие в нём процессы недостаточно изучены, имеющиеся в литературе данные спорны. В связи с этим комплексные экспериментальные исследования структуры углеродных электродов представляют существенный интерес. Исходя из этого, возникает прикладная задача по разработке способа активации угля из древесного сырья, использующегося в качестве исходного материала углеродных электродов суперконденсаторов, чему и посвящена данная работа.

Данная работа посвящена сравнению пористой структуры и емкостных характеристик активированных углей при различном соотношении активатора и угля.

Экспериментальная часть

В качестве сырья для активации используют различные материалы: полимеры, нефтяной пек, ископаемый уголь, растительную биомассу (торф, древесину и ее компоненты, скорлупу орехов) и др. [1,5]. При этом все прекурсоры перед активацией обычно карбонизируют.

На основании проведенного литературного обзора известных методик активации углей с различными веществами (CO_2 , пары воды, KOH , NaOH , HNO_3) для суперконденсаторов, была выбрана методика щелочной активации карбонизата (продукта пиролиза древесного сырья). В процессе термохимической активации с щелочью учтены параметры получения пористой структуры и других характеристик, удовлетворяющих требованиям эффективной работы суперконденсаторов. Поэтому в данной работе мы использовали щелочную активацию. В общем виде способ активации угля из древесного сырья выглядит следующим образом:

— смешивание карбонизата с натриевой щелочью (массовое отношение исходного карбонизованного материала к активатору варьировали в пределах 1:1.5–2.8) и последующий нагрев в инертной атмосфере до температуры 500–750 °С и выдержка в течение заданного времени — собственно активация. На данном этапе происходит формирование пористой структуры за счет взаимодействия щелочи с карбонизатом;

— нейтрализация активированного угля в серной или соляной кислоте. На данном этапе удаляется активатор (щелочь) за счет взаимодействия образца с раствором кислоты;

- отмывка продукта от кислоты в воде;
- термовакуумная сушка для удаления воды и получения требуемой влажности;

Для точного расчета необходимого количества активирующего агента — гидроксида натрия используют показатель содержания нелетучего углерода. Для расчета этого показателя принимают во внимание влажность сырья, содержание золы и количество летучих продуктов (для различных партий древесного угля этот показатель может отличаться).

Результаты экспериментов и обсуждение

1. Исследование пористой структуры углей.

В работе были исследованы 5 образцов углей: № 1 — исходный уголь, № 2 — уголь активированный NaOH в соотношении 1:1, № 3 — уголь активированный NaOH в соотношении 1:1,25, № 4 — уголь активированный NaOH в соотношении 1:1,5, № 5 — уголь активированный NaOH в соотношении 1: 2. Все угли активировались при температуре 600С в течение 2 часов. В работе использовался в качестве сырья древесный уголь из ольхи.

Исследование пористой структуры углей проводилось с помощью адсорбционного метода Лимитированного Испарения (ЛИ) [2]. Он основан на анализе кинетики испа-

рения адсорбата из рабочей ячейки с исследуемым материалом в квазиравновесных условиях измерения.

Диапазон измеряемых относительных давлений: 0.01—0.995 и радиусов пор: 1—200 нм.

В основе принципа действия метода лежит положение, что при данных квазиравновесных условиях проведения процесса скорость испарения из ячейки будет простой функцией только равновесного давления пара внутри ячейки над образцом. Это дает возможность получить изотерму десорбции жидкости из анализируемого образца путем измерения только квазиравновесной кривой испарения (зависимость потери массы адсорбата во времени) без измерения давления паров. Последняя величина определяется по скорости испарения из рабочей ячейки.

Из полученных экспериментальных данных по сушке образцов произвели построение изотерм десорбции и соответствующие распределения объема пор по радиусам пор. Распределения объемов пор по размерам были получены с помощью уравнения Доллимор — Хилла с учетом толщины адсорбционной пленки на поверхности пор в рамках щелевидной модели пор.

Все расчеты: изотерм десорбции, распределений пор по радиусам и удельных поверхностей производятся в специально разработанной программе.

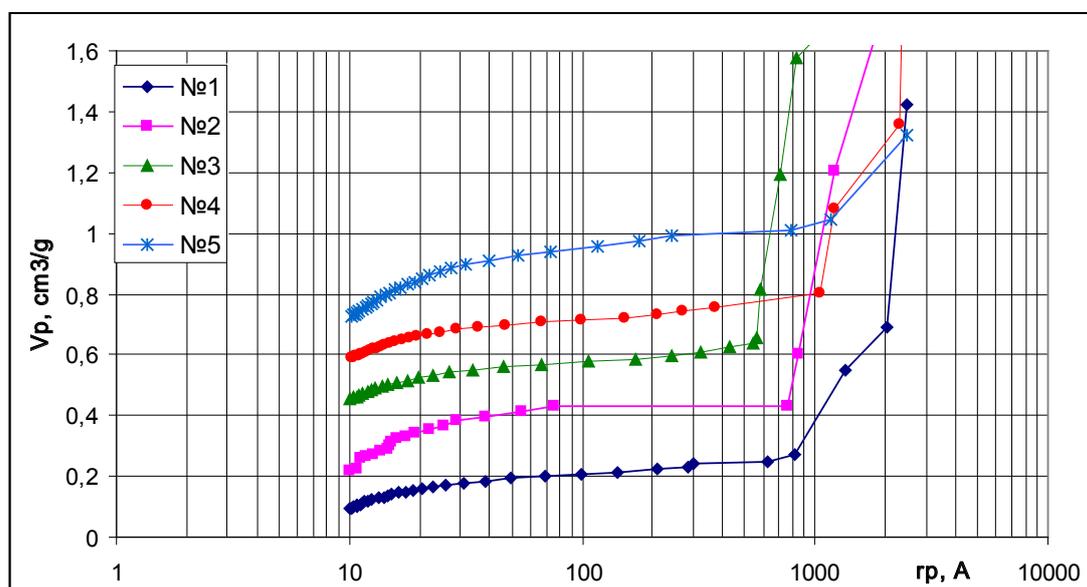


Рис. 1. Кумулятивные кривые распределения объемов пор по радиусам пор

№ 1 — исходный уголь, № 2 — уголь активированный NaOH в соотношении 1:1, № 3 — уголь активированный NaOH в соотношении 1:1,25, № 4 — уголь активированный NaOH в соотношении 1:1,5, № 5 — уголь активированный NaOH в соотношении 1: 2.

На рис. 1 четко прослеживается зависимость объема микропор от количества добавленного при активации катализатора. С увеличением количества катализатора увеличивается объем микропор в получаемом ма-

териале от исходного объема в неактивированном угле 0,1 см³/г до 0,7 см³/г при соотношении с катализатором 1:2.

2. Изучение элементного состава

Одним из наглядных способов проверки качества полученного активированного угля, является его элементный состав. В нашей работе анализировались два типа исходных углей и полученные из них активированные угли.

Из таблицы видно, что исходный уголь марки Тайган обладает лучшим качеством по сравнению с исходным углем марки Профессионал. Особенно важно, обратить внимание на такие элементы как: железо, никель, хром, по которым различие почти в два раза.

Если сравнивать уже активированные угли с исходными, то мы видим существенную разницу в содержании примесей, а по некоторым элементам, даже их отсутствие. Можно сделать вывод, что выбранный метод термохимической активации угля из березовых пород древесины, по-

зволяет получить активированные угли высокой чистоты. Чистота углей зависит в первую очередь от чистоты исходных углей, а во вторую — от качества проведения 2-й и 3-й стадии активации угля (деминерализации и отмывки).

На рис. 2 приведена микрофотография исходного активированного угля, из которой следует, что используемый АУ содержит частицы с размером в диапазоне от нескольких микрон до величин порядка 100 нм, причем массовая доля мелких частиц относительно не велика.

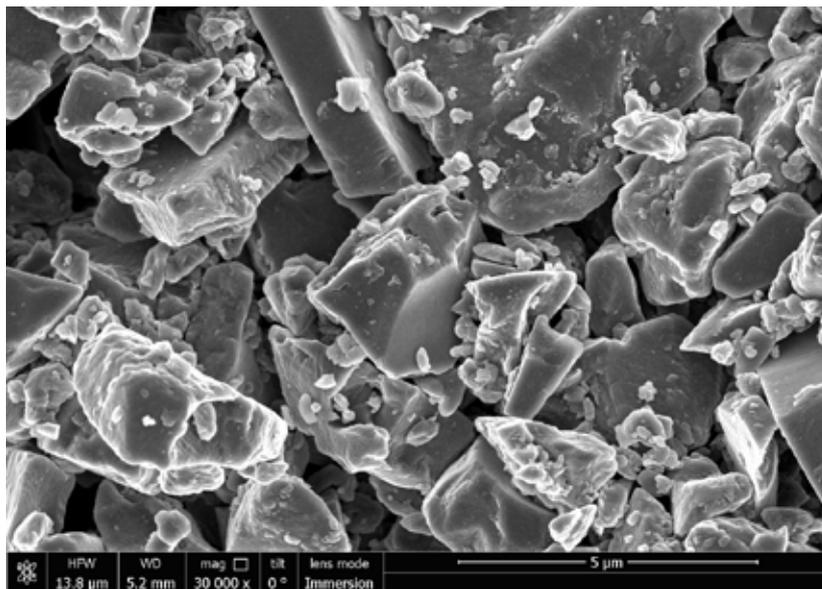


Рис. 2. Электронная микрофотография исходного активированного угля

3. Зольность углей

Сущность метода заключается в озолении навески образца в муфельной печи, прокаливании зольного остатка до постоянного веса при температуре $(850 \pm 25)^\circ\text{C}$ и взвешивании полученного остатка.

Полученная зольность активированных углей не превышает 0,1%.

4. Изучение влияния полученных активированных углей на удельные электрохимические характеристики суперконденсаторов

Двойнослойные суперконденсаторы на сегодняшний день являются популярным направлением исследований ввиду их высоких мощностных характеристик, совмещенных с достаточными значениями удельной энергии [3,4,6]. Энергия суперконденсаторов запасается в двойном слое на границе фаз электрод-электролит. Благодаря нехимическому накоплению энергии, суперконденсаторы имеют преимущество перед аккумуляторами в расчете мощности на единицу массы.

Энергоемкость суперконденсатора определяется емкостью электродов. Самым распространенным материалом для электродов СК является активированный уголь. В работе для изготовления электродов применялась технология раскатки [7]. Уголь смешивался с этиловым спиртом до сметанообразного состояния, и добавлялась

суспензия фторопласта Ф-4Д (5% для электродов СК с водным, 10% для электродов СК с органическим электролитом). Полученную смесь перемешивали до тестообразного состояния и затем раскатывали на валках.

Для получения емкостных характеристик электроды испытывались в составе модельных суперконденсаторов как с водным, так и с неводным электролитом.

1. Водный электролит. Толщина электродов 400 мкм. Электроды высушивались (1 час в вакууме при 250 С) и пропитывались в 3.4 М растворе серной кислоты под вакуумом. В качестве межэлектродного сепаратора использовалась пористая полипропиленовая мембрана толщиной 20 мкм. Площадь электродов 4.15 см². В качестве подложки-токосъема использовалась фольга из терморасширенного графита, толщиной 200 мкм, пропитанная специальным наполнителем для обеспечения непроницаемости фольги для электролита.

2. Органический электролит. Толщина электродов 200 мкм. Электроды высушивались (4 часа в вакууме при 250 С) и пропитывались в 1 М растворе тетраэтиламмония тетрафторбората (Et₄NBF₄) в ацетонитриле под вакуумом. В качестве межэлектродного сепаратора использовалась пористая целлюлозно-бумажная мембрана толщиной 20 мкм. Площадь электродов 4.15 см². В качестве подложки-токосъема использовалась алюминиевая фольга. Все

операции производили в боксе в атмосфере азота с точкой росы $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Сборка электродов (для обоих электролитов) осуществлялась следующим образом. Электроды, разделенные пропитанным электролитом сепаратором, прижимались с обеих сторон фольгой. По периметру электроды герметизировались полиизобутиленом. Ячейка зажималась (давлением 10 атм) между позолоченными пластинами, к которым присоединялись клеммы потенциостата (Elins 30-S).

Емкость СК определялась при его полном разряде постоянным током после пятиминутной выдержки при разности потенциалов 1 В (для водного электролита) и 2.5 В (для органического электролита). Внутреннее сопротивление рассчитывалось по падению напряжения при скачке

тока в начале заряда СК. Большинство экспериментов проводилось при комнатной температуре, однако часть испытаний проходила в термостатируемом шкафу.

Для получения высоких электрохимических характеристик необходимо учитывать особенности используемого электролита. В работе исследовались характеристики серии углей с различным массовым соотношением активатора к активируемому материалу. В случае для водного электролита — раствора H_2SO_4 плотностью 1.2 г/см^3 — наилучших емкостных показателей получается добиться на угле произведенном при соотношении активатор/активируемый материал 1:1.5, однако стоит отметить, что за высокую емкость приходится расплачиваться относительно низкими значениями КПД.

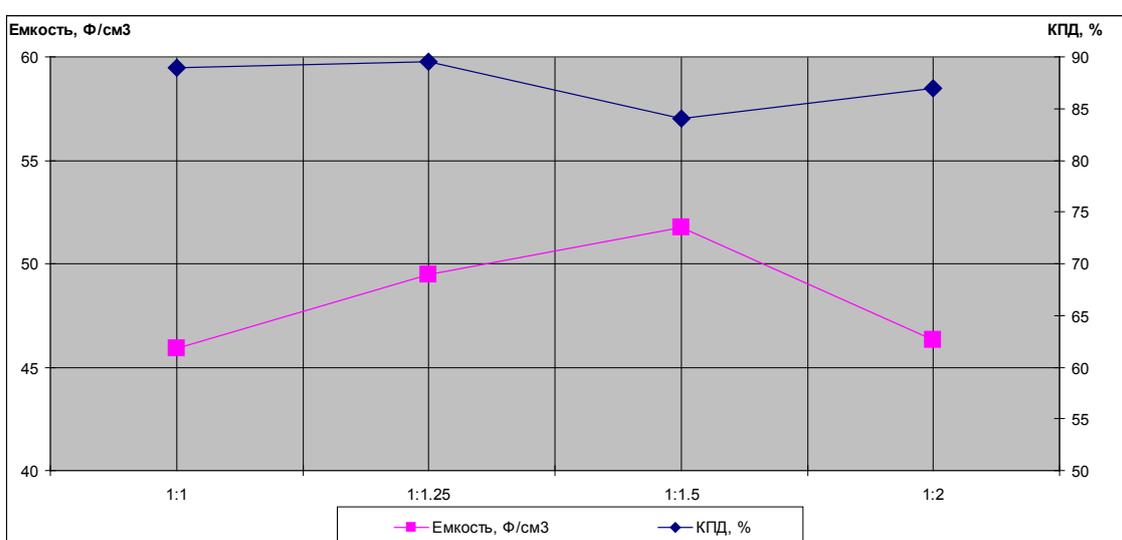


Рис. 3. Зависимость емкости и КПД от соотношения активатора, водный электролит

Для неводного электролита, в нашем случае это 1М раствор тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитриле, значение имеют уже другие параметры углей, в связи с чем лучшие характеристики получены на угле,

синтезированном при соотношении 1:2. Стоит отметить, что данный уголь имеет несколько большее значение омических потерь в сравнении с углем произведенным в той же серии при соотношении 1:1.5.

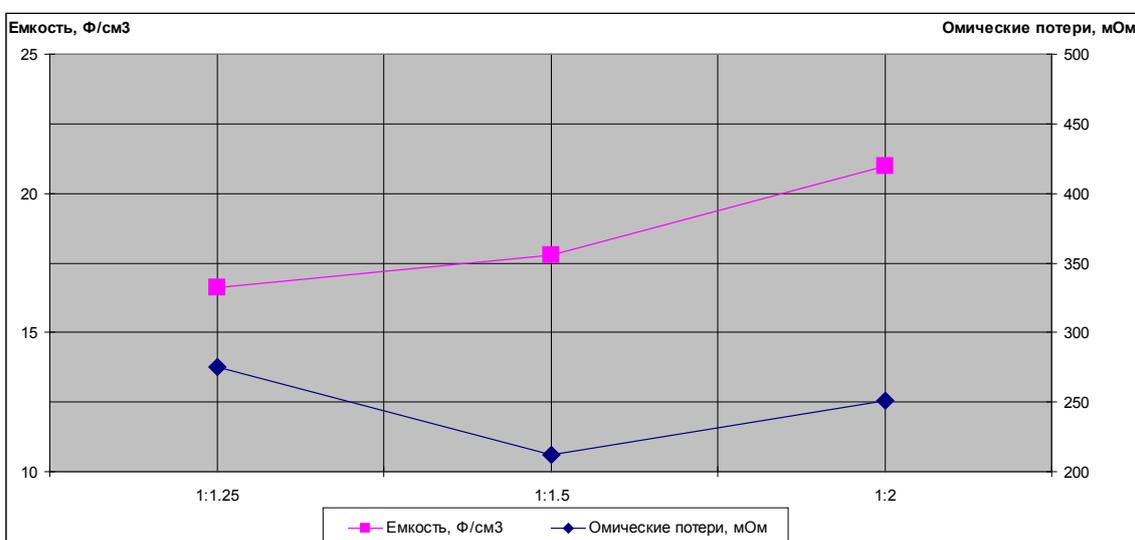


Рис. 4. Зависимость емкости и омических потерь от соотношения активатора, неводный электролит

Отклонения по емкости углей произведенных при одинаковых условиях составляют не более 2% средняя емкость по партии 21 Ф/см³, по омическим

характеристикам разброс несколько более обширен, но в среднем значение омических потерь представляет около 265 мОм.

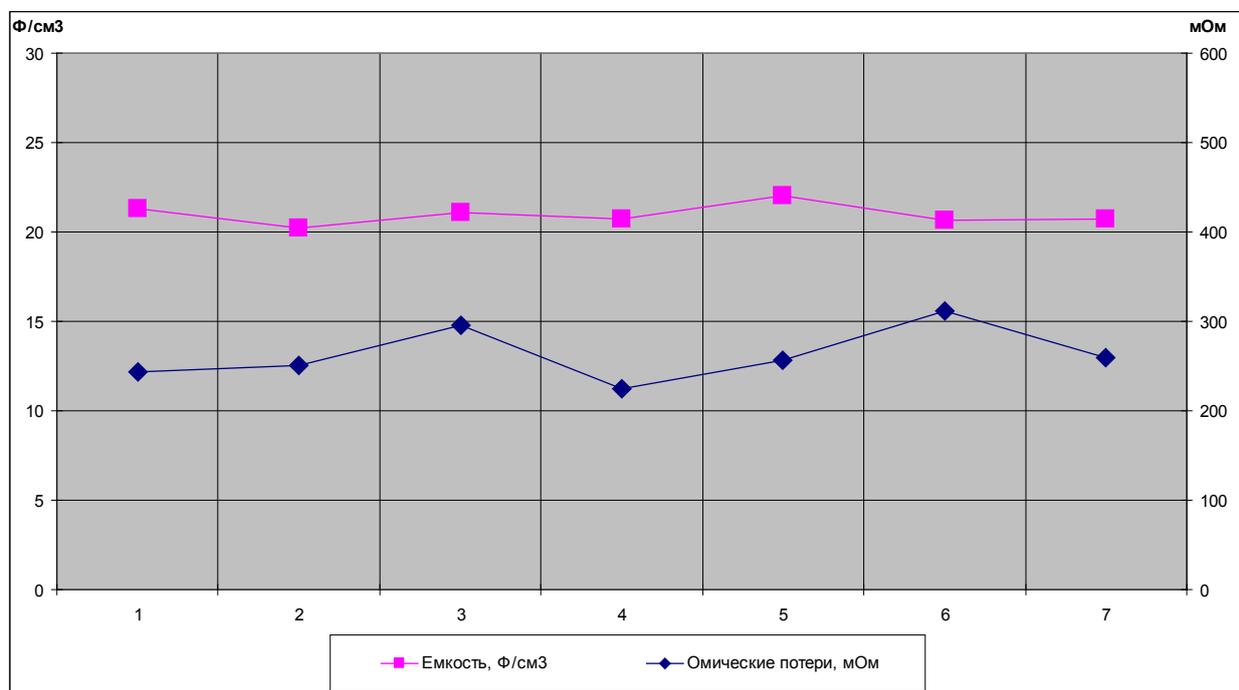


Рис. 5. Воспроизводимость технологии по емкости и омическим потерям

Емкость во всех графиках получена при одиночном разряде после пятиминутной выдержки на напряжении 1В (водный электролит) и 2.5В (неводный) плотность тока разряда 20 мА/см² для водного и 10 мА/см² для неводного электролита. Площадь ячейки — 4.15 см².

Выводы.

В результате работы был разработан способ активации угля из древесного сырья, получены данные по влиянию режимных параметров процесса термохимической активации на распределение пор, удельную емкость в различных электролитах древесных активированных углей

Литература:

- Школьников, Е.И., Волков В.В. Получение изотерм десорбции паров без измерения давления // Доклады РАН. Физ. Химия. 2001. Т. 378. № 4. с. 507–510.2. Школьников Е.И. Сидорова Е. В. Аналитическое уравнение для расчета распределений пор по размерам из адсорбционных данных // Доклады РАН. Физ. Химия. 2007. Т. 412. № 3. с. 357–360.
- Школьников, Е.И., Вервикишко (Виткина) Д.Е. Особенности нанопористой структуры углеродных материалов. Метод Лимитированного Испарения. Теплофизика Высоких Температур. 2010. Т. 48. № 6. с. 854–861
- Shkolnikov, E. I., Sidorova E. V., Malakhov A. O., Volkov V. V., Julbe A., Ayrat A. Estimation of pore size distribution in MCM-41-type silica using a simple desorption technique // Adsorption. 2011. Vol. 17. № 6. P. 911–918.
- Volperts, A., Mironova-Ulmane N., Sildos I., Vervikishko D., Shkolnikov E. and Dobele G., Structure of nanoporous carbon materials for supercapacitors. 2012 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 38012051. doi:10.1088/1757-899X/38/1/012051
- Dobele, G., Vervikishko D., Volperts A., Bogdanovich N., Shkolnikov E. Characterization of the pore structure of nanoporous activated carbons produced from wood waste // Holzforschung 2013. V. 67 (5). P. 587–594
- E. I. Shkolnikov, E. V. Sidorova, N. S. Shaitura, D. E. Vervikishko and A. V. Grigorenko Handbook of Functional Nanomaterials. Volume 2 — Characterization and Reliability. Chapter 3. Enhanced Method for Study of Materials Nanoporous Structure. ISBN: 978-1-62948-168-5. 2014
- Атаманюк, И.Н., Вервикишко Д.Е., Григоренко А.В., Саметов А.А., Школьников Е.И., Янилкин И.В. Изучение влияния технологических особенностей изготовления электродов на электрохимические характеристики суперконденсаторов с водным электролитом // Журнал Электрохимической Энергетики. 2014. Т. 14. № 1. с. 3–10.

5. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Оценочные методы в установлении натуральности продуктов детского питания

Коркина Ольга Александровна, магистрант;

Габрук Наталья Георгиевна, кандидат биологических наук, доцент

Белгородский государственный национальный исследовательский университет

Цель работы — рассмотреть возможность применения метода твердофазной экстракции для установления фальсификации продуктов детского питания синтетическим пищевым красителем E 102 (тартразин).

Ключевые слова: фальсификация, детское питание, тартразин, твердофазная экстракция.

При оценке качества продукции большое значение имеет показатель натуральности. Нарушение натуральности расценивается как фальсификация. Фальсификация может быть связана с введением в состав ароматизаторов, консервантов, красителей и т. д. [1, с. 155].

В последние годы фальсификация достигла внушительных размеров. Это относится и к продуктам детского питания, особенно фруктово-овощным консервам.

Красители вводят в состав продукта для придания более насыщенного цвета и улучшения товарного вида.

Основная проблема, с которой сталкиваются при идентификации красителей в пищевых продуктах, заключается

в способе выделения их из сложных матриц. Чаще всего используют сорбционное выделение [2, с. 196].

В настоящей работе изучали возможность выделения красителя из морковного пюре для детского питания, основываясь на его сорбционных свойствах, с целью установления фальсификации.

Введение тартразина в состав продуктов питания для производителей выгодно, по сравнению с другими красителями, ввиду его дешевизны.

Тартразин (E 102) — желтый синтетический краситель. По своей природе является каменноугольным дегтем, относится к промышленным отходам. (рис. 1)

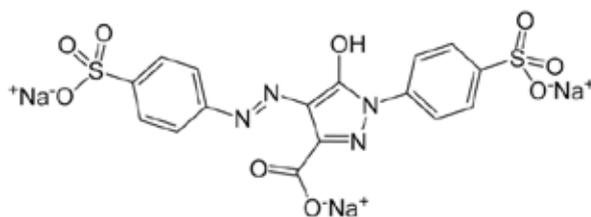


Рис. 1. Структурная формула тартразина

О вреде добавки E 102 до сих пор ведутся многочисленные споры. Так, например, тартразин в недавнем прошлом был запрещен для использования во многих европейских государствах, но под давлением Европейского союза запрет на использование красителя E 102 и ряда других пищевых добавок был снят директивой ЕС 94/36/ЕС.

E 102 используют в мороженом, желе, пюре, супах, йогуртах, горчице и газированных напитках желтых цветов всех оттенков, конфетах, тортах. Также, зачастую, краситель можно встретить в консервированных овощах и фруктах. Суточная доза E 102 составляет до 7,5 мг/кг веса тела [3].

Для исследования были выбраны следующие образцы детского пюре:

«Semper» морковь. Для детского питания с 4-х месяцев. Состав: морковь, рапсовое масло, вода. Не содержит глютен, искусственных красителей, ароматизаторов, консервантов. Производитель: Него Espana S.A., Avenida de Murcia 1. Срок хранения 2 года.

«Спеленок» морковь. Для детского питания с 4-х месяцев. Состав: морковное пюре, витамин С. Без красителей, ароматизаторов, консервантов. Производитель: ОАО «Сады Придонья», Волгоградская область, Городищенский район, пос. Сады Придонья. Срок хранения 1 год.

Готовили спиртовые экстракты пюре. Спектры поглощения снимали на приборе SPECORD 210 PLUS (рис. 2.)

Максимумы поглощения полученных спектров соответствуют максимумам поглощения каротиноидов.

Согласно, литературным данным максимум поглощения тартразина находится в той же области, что и каротиноидов 400–500 нм (рис. 3).

Далее, в каждый образец пюре добавляли раствор красителя с концентрацией 0,01 г/л. Полученные спектры поглощения (рис. 4) сравнивали со спектрами спиртовых экстрактов пюре.

При наложении спектров друг на друга видно, что максимумы поглощения действительно совпадают, следовательно, используя только спектрофотометриче-

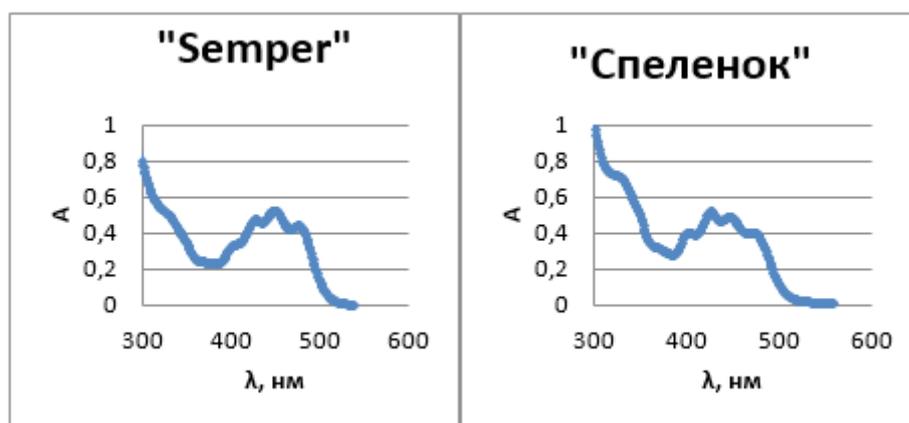


Рис. 2. Спектры поглощения спиртовых экстрактов пюре

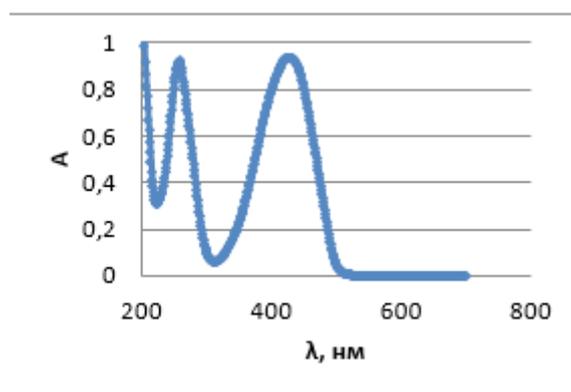


Рис. 3. Спектр поглощения тартразина

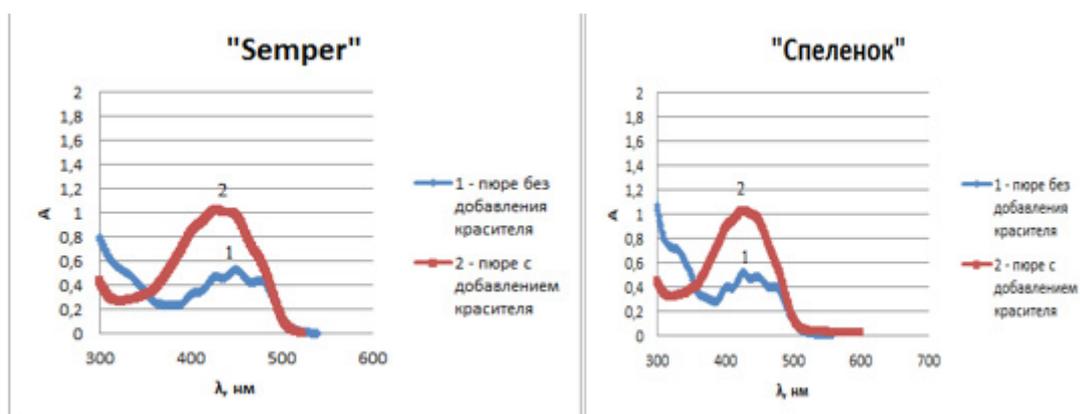


Рис. 4. Спектры поглощения растворов пюре с добавлением и без добавления красителя

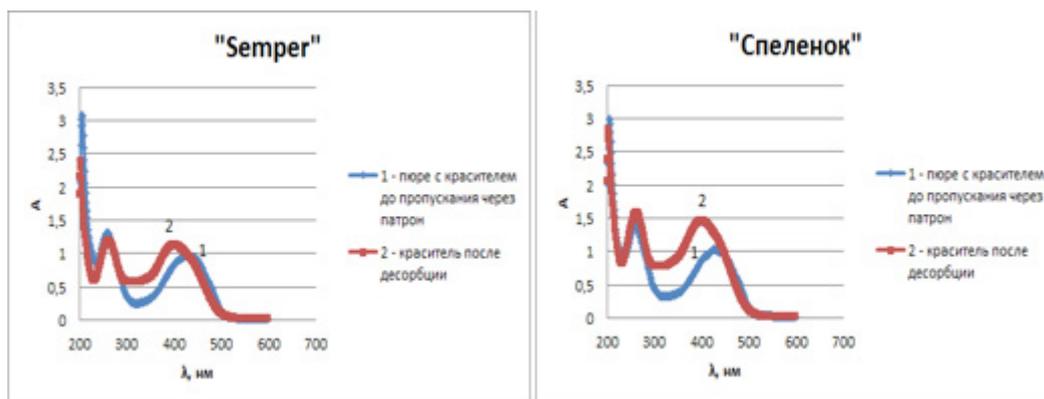


Рис. 5. Спектры поглощения экстрактов пюре с добавлением красителя до и после пропускания через патрон

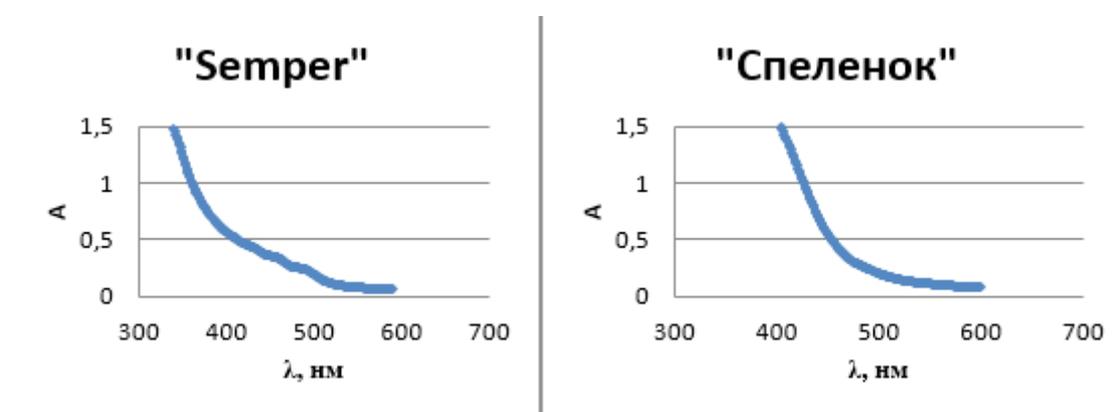


Рис. 6. Спектры поглощения спиртовых экстрактов пюре после пропускания через патрон

ский метод, определить присутствие красителя сложно.

Для извлечения тартразина использовали концентрирующие патроны «ДИАПАК — Амин» (фракция 60–160 мкм, ионообменная емкость 0,35 ммоль/г).

Перед первым применением патрона проводили кондиционирование смесью близкой по составу к раствору, в котором растворен данный краситель. Для этого патрон обрабатывали 2 см³ метанола и 5 см³ дистиллированной воды (со скоростью 1–2 капли/минуту). Затем пропускали приготовленный спиртовой экстракт пюре с добавлением красителя. Десорбцию красителя проводили дистиллированной водой, подщелоченной аммиаком. При использовании такой смеси достигается максимальное извлечение красителя [4, с. 221]. После десорбции в растворе должен остаться только краситель, так как каротиноиды в щелочной среде могут разрушаться. Полученные спектры поглощения представлены на рис. 5.

На полученных спектрах видно, что после десорбции происходит концентрирование красителя на патроне и наблюдается незначительный гипсохромный сдвиг максимума вследствие подщелачивания раствора.

На основании проведенного исследования можно сделать вывод, что после десорбции с патрона спектральные характеристики тартразина существенно не изменяются, что позволяет использовать метод твердофазной экстракции для идентификации красителя в продуктах питания. Основываясь на полученных данных, определяли вероятность содержания тартразина в детском питании. Для этого готовые спиртовые экстракты пропускали через патрон и снимали спектры поглощения (рис. 6).

На представленных спектрах (рис. 6) не наблюдается максимума, характерного для тартразина.

По результатам, полученным в ходе испытаний, фальсифицируемой продукции среди анализируемых образцов детского питания красителем Е 102 не обнаружено.

Литература:

1. Коркина, О. А. Инструментальные методы химического анализа в оценке качества фруктовых напитков / О. А. Коркина // Национальная ассоциация ученых (НАУ). Химические науки. — 2015. — № 2 (7). — с. 155.

2. Рамазанова, Г.Р. Сорбция пищевых красителей на пенополиуретане и оксиде алюминия/Г.Р. Рамазанова, Т.И. Тихомирова, А.А. Апяри // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. Т. 54. — 2013. — № 4. — с. 196.
3. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.3.2.1293–03 «Гигиенические требования по применению пищевых добавок. Приложение 1». — Москва, 15.06.2003 с изменениями от 26.05.2008 и 27.04.09.
4. Чибисова, М.В. Определение синтетических красителей в пищевых продуктах методами тонкослойной хроматографии, УФ — и ИК — спектроскопии/М.В. Чибисова, В.Г. Березкин // Сорбционные и хроматографические процессы. Т. 11. — 2011. — Вып. 2. — с. 221.

Исследование комплексообразования меди (II) с 2,6-дитиол-фенолом и гидрофобными аминами

Кулиев Керим Аваз оглы, кандидат химических наук, преподаватель, доцент;
Вердизаде Наила Аллахверди кызы, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой;
Азербайджанский государственный педагогический университет

Исмаилова Шахназ Юсиф кызы, кандидат химических наук, старший преподаватель
Азербайджанский медицинский университет

Спектрофотометрическими методами исследовано комплексообразование меди с 2,6-дитиолфенолом (ДФ) и гидрофобными аминами (Ам). В качестве гидрофобного амина использован анилин (Ан), N-метиланилин (мАн), и N, N-диметиланилин (дАн). Было установлено, что разнолигандные комплексы образуются в слабнокислой среде ($pH_{opt}=4.3-5.5$). Соотношение реагирующих компонентов в разнолигандных комплексах соответствует Cu (II): ДТФ: Ам=1:2:4. Максимум в спектре светопоглощения наблюдается при $\lambda=530-536$ нм. Молярные коэффициенты светопоглощения равны $(2,82-3,35) \cdot 10^4$. На основании полученных данных разработаны фотометрические методики определения меди в различных объектах.

Ключевые слова: медь, экстракционно-фотометрический метод, 2,6-дитиол-4-третбутилфенол, определение.

investigation complex formation of copper (II) with 2, 6-dithiolphenol and hydrophob amins

K.A. Kuliyeu,
N. a. verdizade,
Azerbaijan state pedagogical University

Complex formation of copper with 2,6-dithiolphenol (DTF) and a hydrophobic amine (Am) was Investigated spectrophotometrically. Aniline (An), N-methylaniline (mAn), and N, N-dimethylaniline (dAn) were used as the hydrophobic amine. It has been found that ternary complexes formed in a weakly acidic medium ($pH_{opt} = 4.3-5.5$). The ratio of the reactants in the mixed-ligand complexes corresponds to the Cu (II): DTF: Am = 1: 2: 4. The molar absorbance coefficients are equal to $(2.92-3.35) \cdot 10^4$. Based on findings, procedure were developed for photometric determination of copper in different brands of steels and in oil and oil-products..

Keywords: copper, extraction-photometric method, 2,6-dithiollphenol, determination

Медь относится к числу тех металлов, которые обладают хромофорными свойствами, поэтому среди многочисленных фотометрических методов определения меди имеются как методы, основанные на использовании окрашенных реагентов с хромофорными группами, так и методы, в которых применяют бесцветные реагенты. Большинство методов обладают высокой избирательностью. Это дитизионовый, дитиокарбоматный, купроиновый и купризионовый методы или метод, с применением бис- (циклогексанон) оксалилдигазона; наибольшей чувствительностью обладает дитизионовый метод [1]. Реагенты, содержащие гидроксид- и карбоксид-, или две гидроксид-группы в орто положении друг к другу,

взаимодействуют с медью преимущественно в слабощелочных и нейтральных средах с образованием окрашенных комплексных соединений [2].

Для экстракционно-спектрофотометрического определения меди (II) предложен изонитрозопропиофенон [3]. Разработан чувствительная и селективная методика спектрофотометрического определения меди (II) в сплавах и в воде [4].

В неионно-мицеллярной среде фотометрическим методом определяли следовых количеств Cu (II) с 1- (2-пиридилазо) — 2-нафтолом (ПАН) в присутствии нейтрального поверхностно-активного вещества, Тритон X-100. [5].

Для спектрофотометрического определения меди в некоторых экологических и биологических объектах с помощью предложен салицилальдегид бензоил гидразон [6]. Разработаны экстракционно-фотометрическая методика определения меди с ализариновым желтым Р и триизобутил-фосфатом в пищевых продуктах [7].

Согласно гипотезы аналогий, реакции с реагентами типа R-SH возможны для ионов элементов, образующих мало-растворимые в воде сульфиды [8]. Разработаны методики определения элементов в виде разнолигандных комплексов (РЛК) с 2-гидрокси-5-галогентиофе-нолами и гидрофобными аминами [9,10, 11]. Представляло интерес изучение комплексообразования меди (II) с 2,6-дитиолфенолом.

Представленная работа посвящена спектрофотометрическому исследованию взаимодействия меди с 2,6-дитиолфенолом в присутствии анилина, N-метиланилина, и N, N-диметиланилина.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. Для приготовления исходного раствора (1 мг/мл) меди 3,9296г свежеперекристаллизованый $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворили в воде, прибавляли 2 капли конц. серной кислоты и разбавляли в мерной колбе водою до 1 л [12]. Растворы с концентрацией 0,1 мг/мл получали разбавлением исходного раствора. В работе использовали 0,01М раствор 2,6-дитиолфенола (ДФ) и гидрофобных аминов (Ам). Анилин (Ан), N — метиланилин (мАн) и N, N-диметиланилин (дАн) использовали в свежеперегнанном виде. В качестве экстрагента применен очищенный хлороформ.

Ионную силу растворов, равную $\mu=0,1$ поддерживали постоянной, введением рассчитанного количества KCl. Для создания необходимой кислотности растворов применяли 0,1М раствор HCl.

Аппаратура. Оптическую плотность органической фазы измеряли на КФК-2 и СФ-26. Значение pH водной фазы контролировали при помощи прибора И-120.2. со стеклянным электродом. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20. Все указанные приборы прошли госпроверку.

Методика. В градуированные пробирки с притертыми пробками вводили 0,1–0,8 мл, с интервалом 0,1 мл исходного раствора меди, 2,2 мл 0,01М раствора ДТФ и 0,6–0,8 мл Ам. Необходимое значение pH устанавливали добавлением 2 мл 0,1М раствора NaOH. Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а водной фазы — до 20 мл дистиллированной водой. Спустя 5 минут органический слой отделяли и измеряли его оптическую плотность при комнатной температуре на КФК-2 при 490 нм.

Результаты и их обсуждение

Представленная работа посвящена спектрофотометрическому исследованию взаимодействия меди (II) с 2,6-дитиололенолом. ДТФ с медью образует окрашенный комплекс, нерастворимый в неполярных органических растворителях. Заряд комплекса был установлен методом электромиграции ионов и методом электрофореза на бумаге. При изучении электро-миграции данного комплекса, в U-об-разной трубке наблюдалось движение окрашенных в оранжевый цвет ионов к положительному полюсу, на основании чего был сделан вывод о том, что окрашенный комплекс является анионом. При введении в систему гидрофобных аминов наблюдается экстракция анионного комплекса в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса (РЛК). Из гидрофобных аминов использованы анилин, N-метиланилин, N, N-диметиланилин. На основании полученных данных разработаны новые избирательные и высокочувствительные методики фотометрического определения микроколичеств меди в сталях различных марок.

Выбор экстрагента. Для экстракции РЛК использованы неводные растворители: хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четыреххлористый углерод, бензол, хлорбензол, толуол, ксилол, изобутанол, изопентанол и диэтиловый эфир. Экстрагируемость комплексов оценивали коэффициентом распределения и степень экстракции. Наилучшими экстрагентами оказались хлороформ, дихлорэтан и четыреххлористый углерод. При однократной экстракции хлороформом извлекается 98,2–98,6 % меди в виде РЛК. Дальнейшие исследования проводили с хлороформом. Содержание меди в органической фазе определяли фотометрически — дитиололом после реэкстракции, а в водной — по разности. При экстракции комплексов меди с ДТФ молекулы хлороформа не входят в состав экстрагирующихся комплексов; сольватное число, характеризующееся значением тангенса угла наклона в данном случае равно нулю. При уменьшении диэлектрической проницаемости растворителя константы устойчивости комплексов возрастают. Понижение растворимости реагентов

и комплексов в воде, как правило, сопровождается улучшением их растворимости в органических растворителях. Применение экстракционных методов намного повышает избирательность и чувствительность реакций.

Влияние pH водной фазы. Для образования и экстракции смешанных комплексов оптимальным является $\text{pH}=4,9-6,1$. При pH раствора ≥ 7 экстракция комплексов практически не наблюдается, что, видимо, связано с понижением степени протонизации аминов. С другой стороны увеличивается концентрация в водном растворе неэкстрагирующегося комплекса $[\text{Cu}(\text{ДТФ})_2]^{4-}$, так как диссоциация ДТФ по второй сульфгидрильной группе ($\text{pK}_2=8,56$) продолжает возрастать.

Зависимость оптической плотности от pH представлена на рис. 1. Наличие одного максимума оптической плотности в указанных пределах pH подтверждает предположение об образовании одного комплексного соединения.

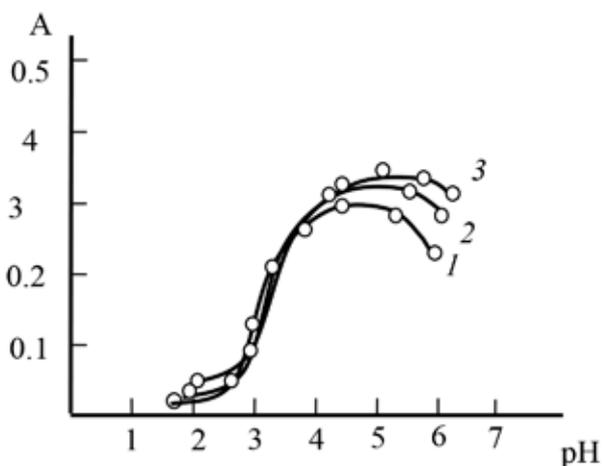


Рис. 1. Зависимость оптической плотности РЛК меди (II) от pH водной фазы

1. $\text{Cu} - \text{ДТФ} - \text{Ан}$, 2. $\text{Cu} - \text{ДТФ} - \text{мАн}$, 3. $\text{Cu} - \text{ДТФ} - \text{дАн}$

$C_{\text{Cu}^{2+}} = 1,875 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C_{\text{ДТФ}} = 0,88 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $C_{\text{А}} = 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, КФК-2, $l=540 \text{ нм}$, $l=0,5 \text{ см}$.

Влияние концентрации лигандов и времени выдерживания. РЛК меди образуются в присутствии большого избытка комплексообразующих реагентов. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является $0,88 \cdot 10^{-3}$ моль/л концентрация ДТФ и $1,24 \cdot 10^{-3}$ моль/л — Ам.

РЛК меди с ДТФ и Ам устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течении трех суток, а после экстракции — больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течении 5 минут.

Спектры поглощения. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании меди с ДТФ и Ам наблюдается при 530–536 нм (рис. 2). ДТФ максимально поглощает при 270 нм. При комплексообразовании наблюдается bathochromное смещение максимума светопоглощения на 260–266 нм. Контрастность реакций высока: исходные реагенты почти бесцветны, а комплексы — красно-бурого цвета. Молярные коэффициенты поглощения составляют $(2,92-3,35) \cdot 10^4$.

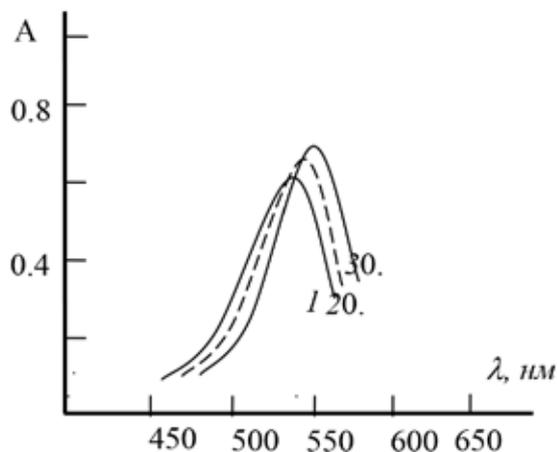


Рис. 2. Спектры поглощения комплексов меди (II) с ДТФ и Ам

1. Cu-ДТФ-Ан, 2. Cu-ДТФ-мАн, 3. Cu-ДТФ-дАн

$C_{Cu^{2+}} = 1,875 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C_{ДТФ} = 0,88 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $C_{Ан} = 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, СФ-26, $l = 1 \text{ см}$.

Состав и строение комплексов. Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами сдвига равновесия и относительного выхода [13]. Приведенные на рис. 3 данные показывают, что соотношение компонентов в составе РЛК Cu (II): ДТФ: Ам. Методом Назаренко было установлена, что комплексообразующей формой меди является Cu^{2+} [14, 15]. При этом число протонов, вытесняемых им из одной молекулы ДТФ, оказалось равным 1.

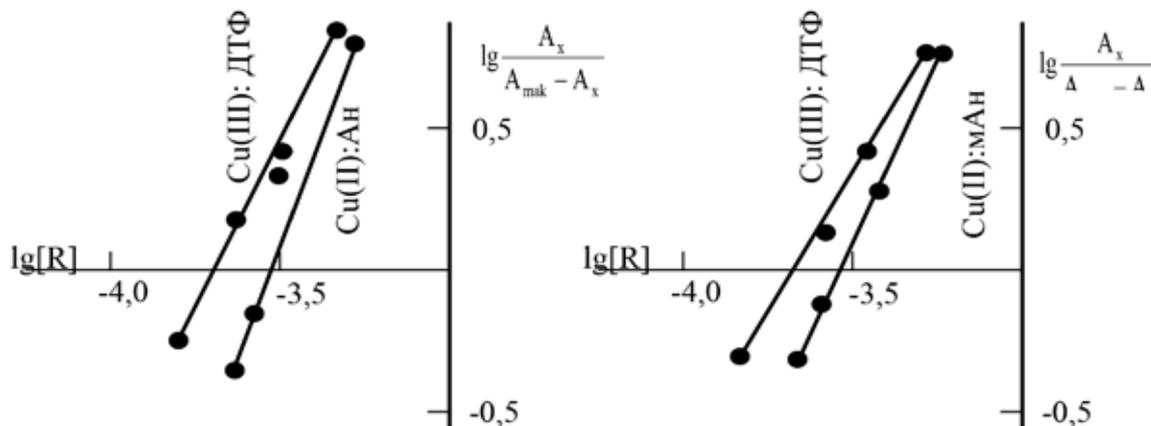


Рис. 3. Определение состава комплекса Cu-ДТФ-Ам методом сдвига равновесия

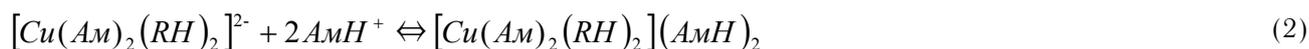
$C_{Cu^{2+}} = 1,875 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; СФ-26, $l = 1 \text{ см}$.

В ИК-спектрах комплекса в области $950-960 \text{ см}^{-1}$ появляется интенсивная полоса поглощения, которая отсутствует в спектрах реагента. Эта полоса обусловлена валентным колебанием связи металл-лиганд. Исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 см^{-1} , наблюдаемая в спектре ДТФ и появление в спектрах комплекса двух полос поглощения, одна из которых смещена в сторону меньших частот, говорит о том, что один из $-SH$ групп участвует в образовании комплекса. Исчезновение полосы поглощения в области $3200-3600 \text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3460 см^{-1} показывает, что гидроксильная группа принимает участие в образовании связи с металлом. Обнаружение полосы поглощения при 2380 см^{-1} указывает на наличие протонированного анилина, а полосы поглощения при 1370 см^{-1} — на наличие координированного анилина [16,17].

Медь (II) с dsp^2 гибридными орбиталями образует плоские квадратные комплексы. Однако, плоские квадратные комплексы Cu (II) с одним неспаренным электроном способны присоединить дополнительные лиганды, образуя октаэдрические комплексы [2].

Произведенные расчеты показали, что РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ($\gamma = 1,05-1,08$) [18].

Механизм образования РЛК можно представить следующим образом. Ионы меди при взаимодействии с двумя молекулами ДТФ и Ам образуют двухзарядный анионный комплекс, который экстрагируется с двумя молекулами протонированного Ам. Состав экстрагируемых смешанных комплексов можно представить формулой $[Cu(Ам)_2(RH)_2] (АмН)_2$. Можно предположить, что при комплексообразовании происходят процессы:



Константа равновесия реакции равна

$$K_p = \frac{\{[Cu(Ам)_2(RH)_2](АмН)_2\}_0}{\{[Cu(Ам)_2(RH)_2]^{2-}\}_B \{[АмН^+]^2\}_B} \quad (3)$$

Поскольку коэффициент распределения (D) равен

$$D = \frac{\{[Cu(Ам)_2(RH)_2](АмН)_2\}_o}{\{[Cu(Ам)_2(RH)_2]^{2-}\}_B} \quad (4)$$

То

$$K_p = \frac{D}{[AmH^+]^2} \quad (5)$$

Прологарифмировав последнее выражение, получим

$$\lg K_p = \lg D - 2 \lg [AmH^+] \quad (6)$$

Величины K_p , вычисленные по формуле (6) для комплексов $[Cu(DTF)_2(An)_2](AnH)_2$, $[Cu(DTF)_2(mAn)_2](mAnH)_2$ и $[Cu(DTF)_2(dAn)_2](dAnH)_2$ равны $6,55 \pm 0,27$; $6,62 \pm 0,14$ и $6,79 \pm 0,34$ соответственно.

В табл. 1. приведены основные спектрофотометрические характеристики РЛК меди.

Таблица 1

Характеристика РЛК меди с ДТФ и Ам

Соединение	рН		l, нм	Dl, нм	$e \cdot 10^{-4}$ л·мол ⁻¹ ·см ⁻¹	Рабочий диапазон, мкг/мл
	Образования и экстракции	Оптимальная				
$[Cu(DTF)_2(An)_2](AnH)_2$	1.5–5.7	4.3–5.2	530	260	2.92	0.05–3.2
$[Cu(DTF)_2(mAn)_2](mAnH)_2$	1.8–5.9	4.4–5.3	534	264	3.21	0.05–3.2
$[Cu(DTF)_2(dAn)_2](dAnH)_2$	2.0–6.4	4.5–5.5	536	266	3.35	0.05–3.4

В интервале концентраций 0,05–3,4 мкг в 1мл экстракта ионных ассоциатов соблюдается линейная зависимость между оптической плотностью и концентрацией раствора.

Влияние посторонних ионов. Для оценки применимости экстрактов РЛК для разделения и определения меди изучено мешающее влияние посторонних ионов. Избирательность спектрофотометрического определения меди в виде изученных комплексов представлена в табл. 2. Установлено, что большие количества щелочных, щелочноземельных элементов, РЗЭ, F^- , Cl^- , Br^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- и $C_2O_4^{2-}$ не мешают определению меди. Определению мешают цитраты и тартраты, J^- , CN^- , $S_2O_3^{2-}$, тиомочевина. Мешающее влияние Fe (III) устраняли щавелевой кислотой; Ti (IV) — фторидом натрия или тайроном; Hg (II) — сульфит ионом; Nb (V) и Ta (V) — щавелевой кислотой, а Mo (VI) и W (VI) — фторидом натрия и щавелевой кислотой. При использовании 1%-го раствора аскорбиновой кислоты определению не мешают Mn (VII), V (IV), Nb (V), Cr (VI), Mo (VI) и Fe (III). При использовании 0,01M раствора щавелевой кислоты определению не мешают V (IV), Nb (V), Ta (V), Cr (III), Mo (VI), W (VI) и Fe (III). Кроме того Nb (V), Ta (V) и Ti (IV) с ДТФ и Ам образуют комплексы в более кислой среде.

Таблица 2

Влияние посторонних ионов на определение меди с ДТФ и Ам. (взято 30 мкг Cu (II))

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено, мкг	RSD (%)
Co (II)	50		30,0	2
Ni (II)	50		29,8	2
Fe (II)	200		29,8	3
Cd (II)	200		29,6	4
Al (III)	180		30,0	2
Fe (III)	60	Щавелевая кислота	30,2	4
Zr (IV)	50		29,8	3
W (VI)	25	Щавелевая кислота	29,6	5
Hg (II)	30		30,2	5
Ti (IV)	30	Тайрон	29,6	3
V (IV)	20	Тайрон	29,6	3
Mo (VI)	10	Фторид натрия	30,4	4
Cr (III)	120		29,8	4
Nb (V)	50	Фторид натрия	30,1	5
Ta (V)	50	Фторид натрия	30,1	5
UO_2^{2+}	50		29,2	4

Относительное стандартное отклонение на основе трех определений

На основании уравнений градуировочных графиков рассчитывали предел фотометрического обнаружения и предел количественного определения меди в виде ионных ассоциатов [19].

В таблице 3 приведены калибровочные характеристики тройных комплексов Cu-ДТФ-Ам.

Таблица 3

Аналитические характеристики для тройных комплексов Cu-ДТБФ-Ам

Параметр	Cu-ДТФ-Ан	Cu-ДТФ-мАн	Cu-ДТФ-дАн
Уравнение градуировочных графиков	$y = 0,035 + 0,425x$	$y = 0,032 + 0,466x$	$y = 0,039 + 0,489x$
Коэффициент корреляции	0,9993	0,9995	0,9995
Линейный диапазон градуировочных графиков, мкг/мл	0,05–3,2	0,05–3,2	0,05–3,4
Предел обнаружения нг/см ³	10,50	9,70	8,60
Предел количественного определения, нг/см ³	34,65	32,31	28,38
Чувствительность, нг/см ²	2,19	1,99	1,91

В табл. 4 приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики методик определения меди с некоторыми уже известными [1] методиками.

Таблица 4

Сравнительные характеристики методик определения меди

Реагент	pH (растворитель)	l, нм	$\epsilon \times 10^{-4}$
Известные методики			
Диэтилдитиокарбаминат	4–11 (четырёххлористый углерод)	436	1,4
Купроин	4–7 (изоамиловый спирт)	546	0,64
Неокупроин	3–10 (изоамиловый спирт)	454	0,79
Предлагаемые методики			
ДТФ+мАн	4,4–5,3 (хлороформ)	534	3,21
ДТФ+дАн	4,5–5,5 (хлороформ)	536	3,35

Определение меди в сталях. Навеску стали (около 1г) растворяли в 10 мл смеси концентрированных кислот HCl и HNO₃ в соотношении 3:1. После полного растворения добавляли 5 мл H₂SO₄ (1:1) и полученный раствор выпаривали до прекращения выделения паров SO₃. Прибавляли 30 мл воды, 2–3 мл 30% раствора H₂O₂ и нагревали до кипения. Нерастворимый осадок отфильтровывали через сухой бумажный фильтр, осадок промывали дважды дистиллированной водой. Фильтрат и промывные воды собирали в мерную колбу емкостью 100 мл и после охлаждения разбавляли дистиллированной водой до метки. Отбирали аликвотную часть полученного раствора, переносили в делительную воронку, создали pH 5 и 2,2 мл 0,01 М ДТФ. После тщательного перемешивания прибавляли 2,8 мл 0,01 М мАн. Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а общий объем — до 25 мл дистиллированной водой. Смесь встряхивали 5 мин. После расслаивания фаз светопоглощение экстрактов измеряли на КФК-2 при 540 нм в кювете с толщиной 0,5 см. Содержание меди находили по градуировочному графику.

Результаты экспериментов представлены в табл. 5. Как видно из таблицы, результаты определения меди в стали свидетельствуют о достаточной надежности предлагаемых методик.

Таблица 5

Правильность и воспроизводимость определений меди в стали (с16б, Cu-0,219%). n=6, P=0,95

Метод	X ⁻ , %	Сходимость, %	SD	RSD, %	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
Диэтилдитиокарбаминат	0,214	98,5	0,0120	5,6	0,214±0,012
ДТФ+мАн	0,216	99,0	0,0110	5,1	0,216±0,011
ДТФ+дАн	0,220	101,5	0,0094	4,3	0,220±0,010

Определение меди в нефти. Для определения содержания меди в нефти в фарфоровую чашку с диаметром 90 мм брали с точностью 0,001 г навеску 40 г испытуемого топлива и сжигали в соответствии ГОСТ 1461–75. Затем фарфоровую чашку с золой помещали в муфель при температуре $550 \pm 20^\circ\text{C}$ и выдерживали при этой температуре 1 час. После охлаждения в чашку добавляли 5 мл HCl (1:1), кипятили ее содержимое до объема 2 мл и добавляли к нему 0,5 г безводного Na_2CO_3 ; затем чашку помещали на 2–3 минуты в муфель, нагретый до 800°C . После охлаждения остаток в чашке растворяли в 5 мл дистиллированной воды, дважды фильтровали через один и тот же фильтр в мерную колбу с вместимостью 50 мл, промывали осадок 2–3 раза дистиллированной водой, промывные воды присоединяли к фильтрату и нагревали до объема около 25 мл, переносили в колбу с емкостью 25 мл, подкисляли прибавлением 1–2 мл конц. HCl и объем раствора довели до метки дистиллированной водой. Отбирали аликвотные части и добавляли к ним одинаковые объемы сульфата меди (30 мкг Cu (II)). Содержание меди определяли разработанными экстракционно-спектрофотометрическими методами по прописи, описанной при построении градуировочных графиков. Разработанные методики определения меди контролировали фотометрически — диэтилдитиокарбаминатом.

Правильность и воспроизводимость определения меди в нефти показаны в табл. 6.

Таблица 6

Правильность и воспроизводимость определений меди в нефти ($n=6$, $P=0,95$)

Метод	$X^-, \%$	Сходимость, %	S	S_r	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
Калмас СК № 416					
Диэтилдитио-карбаминат	$1,12 \cdot 10^{-2}$	98,5	0,000381	0,034	$(1,12 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$
ДТФ+Ан	$1,14 \cdot 10^{-2}$	99,0	0,000296	0,026	$(1,14 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$
ДТФ+дАн	$1,15 \cdot 10^{-2}$	101,5	0,000368	0,032	$(1,15 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$
Грязевая сопка СК № 416					
Диэтилдитио-карбаминат	$1,16 \cdot 10^{-2}$	102	0,00045	0,039	$(1,16 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$
ДТФ+Ан	$1,18 \cdot 10^{-2}$	101	0,00033	0,028	$(1,18 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$
ДТФ+мАн	$1,19 \cdot 10^{-2}$	99	0,00045	0,024	$(1,19 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$
НГД СК № 318					
Диэтилдитио-карбаминат	$1,46 \cdot 10^{-2}$	104	0,00054	0,037	$(1,46 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$
ДТФ+Ан	$1,45 \cdot 10^{-2}$	102	0,00056	0,038	$(1,45 \pm 0,07) \cdot 10^{-2}$
ДТФ+мАн	$1,49 \cdot 10^{-2}$	98	0,00054	0,043	$(1,49 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$
СК № 129					
Диэтилдитио-карбаминат	$1,24 \cdot 10^{-2}$	98	0,00059	0,048	$(1,24 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$
ДТФ+мАн	$1,28 \cdot 10^{-2}$	98	0,00049	0,039	$(1,28 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$
ДТФ+дАн	$1,29 \cdot 10^{-2}$	103	0,00057	0,044	$(1,29 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$

Литература:

1. Марченко, З., Бальцежак М.К. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: Бинном. Лаборатория знаний. 2007. 711 с.
2. Умланд, Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975. с. 286.
3. Archana R Kocharekar and N V Takkar // Journal of Sciens & Industrial Research. Vol. 63. 2004. p. 283
4. D. Rekha, K. Suvadhan, K. Suresh Kumar, P. Reddyprasad, B. Jayaraj and P. Chiranjeev // J. Serb. Chem. Soc. (2007) 72 (3) p 299–310
5. Agnihotri NK, Singh VK, Singh HB // Talanta. 1997; 45 (2), p 331–341.
6. M. Jamaluddin Ahmed and Tasnima Zannat. // Pak. J. Anal. Environ. Chem. (2012), Vol. 13, No. 1. p 22–35
7. Рустамов, Н.Х., Рустамова У.Н. // Молодой ученый. 2012. № 8. с. 47–50.
8. Кузнецов, В.В. Применение органических аналитических реагентов в анализе неорганических веществ. М.: МХТИ. 1972. 145 с.

9. Вердизаде, Н. А., Амрахов Т. И., Кулиев К. А., Залов А. З. // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 10. с. 1042.
10. Вердизаде, Н. А., Залов А. З., Аллахвердиев М. А., Ибрагимов Г. И. // Тез. докл. межд. Конференции «Экстракция органических соединений». Воронеж, 2010. с. 171.
11. Вердизаде, Н. А., Залов, Кулиев К. А., Абаскулиева У. Б., Ибрагимов Г. И. // Всероссийская конференция «Химический анализ», Тезисы докладов. М.: ИОНХ. 2008. с. 97.
12. Коростелев, П. Т. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1964. 401 с.
13. Булатов, М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.
14. Назаренко, В. А., Бирюк Е. А. // Журн. аналит. химии. 1967. Т. 12. № 2. с. 463.
15. Назаренко, В. А. // Тр. комис. по аналит. химии АН СССР. М.: Наука, 1969. Т. 17. с. 22.
16. Накамато, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
17. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: 1963. 592 с.
18. Ахмедли, М. К., Клыгин А. Е., Иванова Л. И., Баширов Э. А. // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 8. с. 2007.
19. Дорохова, Е. Н., Прохорова Г. В. Аналитическая химия (физико-химические методы анализа). М.: Высшая школа, 1991. с. 250.

Сорбционно-флуоресцентное определение вольфрама

Усманова Хилола Уматалиевна, кандидат химических наук, доцент
Ташкентское высшее военно-техническое училище МВД Республики Узбекистан

Жураев Илхом Икромович, преподаватель
Бухарский государственный медицинский институт (Узбекистан)

Сманова Зулайхо Асаналиевна, доктор химических наук, доцент
Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека (Узбекистан)

Найдены оптимальные условия определения вольфрама и оптимизированы условия иммобилизации. Разработана люминесцентная методика определения вольфрама иммобилизованной морином и апробирована на различных типах вод.

Ключевые слова: иммобилизация, люминесцентное определение, вольфрам, морин.

The optimal conditions have found for determination of wolframium and optimized conditions for the immobilization. A method of determining the fluorescent wolframium immobilized by morin and tried out on different types of water.

Key words: immobilization, luminescence determination, wolframium, morin.

Большое значение имеют микропримеси в материалах, применяемых в атомной энергетике и радиоэлектронике [1]. Вольфрам относится к редким и токсичным материалам, который содержится в следовых количествах в объектах окружающей среды [2–3]. Изучение содержания его в экологии, медицине, промышленности в количествах миллионных долей процента часто имеют решающее значение в смысле пригодности выбранного объекта.

Увеличение возможностей аналитических измерений ежегодно приводит к совершенствованию и специализации знаний по этой тематике: пониманию степени распространения и поведения экотоксикантов в объектах окружающей среды и связанных с этим экологических последствий повышения регионального и глобального уровня их вредных содержаний.

Поэтому усилия исследователей при определении следовых количеств примесей направлены на усовер-

шенствование уже известных и разработку новых аналитических методов [4–5]. Одним из известных высокочувствительных методов определения следовых количеств является люминесцентный метод [6, 7]. В данной работе люминесцирующими комплексами являются комплексы вольфрама с органическим реагентом полиоксифлавонового ряда — морина.

Полиоксифлавоны — чувствительные органические реагенты для определения многих элементов. Они содержатся в различных растениях, в частности хлопчатнике. Поэтому полиоксифлавоны являются доступным сырьем и могут широко применяться в республике Узбекистан для анализа редких и токсичных элементов, в том числе и для определения вольфрама [8].

Существенное значение в аналитической химии вольфрама имеет его большая склонность к комплексообразованию [9]. Вследствие того, что в комплексных соединениях индивидуальные свойства отдельных элементов

проявляются ярче, чем в простых, комплексообразование вольфрама широко используют для его определения в присутствии близких по свойствам элементов. Для определения вольфрама чаще используют фотометрические методы, чем флуориметрические, данных по определению вольфрама с иммобилизованными реагентами [10, 11].

Полиоксифлавоны — бидентантные лиганды, имеющие несколько циклообразующих группировок: 3,4-ортооксикарбонильную, 5,4-периксикарбонильную и ортодифенольную. В системе металл — полиоксифлавоны может образоваться по несколько комплексов в кислой, нейтральной и щелочной средах.

Исследованы физико-химические и аналитические свойства иммобилизованных на полимерные носители органических реагентов группы окисоединений по отношению к ионам вольфрама. На основании ряда параметров обоснован вероятный механизм комплексообразования.

Литература:

1. Мясоедова, Г. В., Швоева О. П. Определение малых концентраций элементов // М.: Наука, 1986. 78–81 с.
2. Бусев., А. И., Иванов В. М., Соколова Т. А. Аналитическая химия вольфрама // М.: Наука 1976. 240 с.
3. Филов, В. А. Неорганические соединения элементов 1–4 групп. Л.: Химия. 1988. с. 193–200.
4. Давыдова, С. Л. О токсичности ионов металлов — М.: Химия, № 3, 1991. 243 с.
5. Невская, Е. М., Назаренко В. А. Полиоксифлавоны как аналитические реагенты // Журн. аналит. химии. 1991. т. 46. № 6. С. 1093–1097.
6. Ремезова, Т. Б. Медицинская химия элементов. Л.: — 1978. — 95 с.
7. Сырье и продукты пищевые. Методы определения токсичных элементов. // Гос. стандарт 1986. с. 3–6, 31.
8. Иванова, Е., Тодорова О., Иммобилизованные органические реагенты и их применение в аналитической химии // Изв. хим. Волгогр. АН. 1989. № 1. с. 78–93.
9. Тихонов, В. Н. Аналитическая химия элементов. М.: — 1979. — 265 с.
10. Вудворд Дж. Иммобилизованные клетки и ферменты. М.: Мир. 1988. 215 с.
11. Сигор, Г. А. Физико-химический анализ в экологии — Севаст.: 2005, 14 с.

Определение ионов золота спектроскопическим методом

Яхшиева Зухра Зиятовна, старший преподаватель, кандидат химических наук;

Сманова Зулайхо Асаналиевна, доктор химических наук, доцент;

Кутлимуротова Нигора Хакимовна, кандидат химических наук, старший преподаватель
Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека

Изучены возможности визуального и спектрофотометрического определения золота в растворах сложного состава.

Ключевые слова: сорбент, спектрофотометрия, иммобилизация, титрование.

Незначительное содержание благородных металлов в геологических и многих производственных материалах обуславливает необходимость их предварительного концентрирования с последующим определением гибридными и комбинированными методами. Эта проблема особенно актуальна для Узбекистана в связи с поиском бла-

Предложена методика предварительного концентрирования ионов вольфрама с последующим люминесцентным определением в природных водах. Предел обнаружения предлагаемой методики составляет 0,01–0,04 на уровне содержания $10^{-5}\%$. Измеряли интенсивность люминесценции. Правильность определения вольфрама после концентрирования проверяли методом «введено-найденно» на образцах водопроводной воды. Без добавки в водопроводной воде найдено $10,2 \pm 0,3$ мкг/мл вольфрама, при добавке $10,0$ мкг/мл найдено $25,1 \pm 0,4$ мкг/мл вольфрама ($Sr=0,03$; $n=5$; $P=0,95$).

Таким образом, предлагаемая новая экспрессная методика включает предварительное концентрирование вольфрама, позволяет количественно выделять вольфрам из большого объема пробы со сложным фоновым составом и обеспечивает надежное и правильное определение концентрации с воспроизводимостью ($Sr=0,01-0,04$). Предел обнаружения вольфрама составляет $0,1$ мкг/л.

городных металлов и определением производительности месторождений. Определением золота и палладия занимались и занимаются разные исследователи мирового уровня. Разработаны оптические, физические и др. методики их определения, но они не отличаются высокими метрологическими характеристиками и аналитиче-

скими параметрами, поскольку малоселективны, неэкспрессны в выполнении, неточны, малодоступны и сложны. Поэтому необходимо разработать новые, более совершенные и современные методы определения золота и палладия, отвечающие всем существующим требованиям. Чувствительность определения золота в растворе можно повысить предварительным сорбционным концентрированием. Для последующего визуального и спектрофотометрического определения важно, чтобы аналитическая форма — окрашенный комплекс золота — извлекалась или формировалась на поверхности малоокрашенного сорбента. С этой точки зрения приемлемы импрегнированные сорбционные фильтры, например целлюлозные. Ранее [1,2,3], как и в работе других авторов [4], показана перспективность концентрирования золота из растворов сложного состава на сорбентах, модифицированных алкиламинами.

Целью настоящей работы было изучение возможности визуального и сорбционно-спектрофотометрического определения золота в растворах сложного состава после его концентрирования на полимерном волокне (полиакрилонитрил волокно модифицированное гексаметилендиамином).

Полученный сорбент проявляет высокую активность при сорбции ионов Au, Ag, Pd а так же тяжелых металлов: Си, Ni, Zn, Сг, Со, Cd, Fe, и др., позволяет практически полностью (98–99%) извлекать их из водных растворов с концентрацией по иону металла в диапазоне 0,01–1,0 г/л. Статическая сорбционная емкость по данным металлам находится на уровне 1,5–1,8 ммоль/г. Высокая скорость установления сорбционного равновесия (10–20 минут) делает эти материалы перспективными для использования в средствах мониторинга окружающей среды.

Нами предлагается достаточно чувствительный и избирательный микроколичественный фотометрический метод определения золота, основанный на цветной реакции с азореагентом метиланабазином-азо-нафтолом.

В конические колбы ёмкостью 50 мл помещают 5 мл анализируемого раствора с содержанием золота 40 мкг/мл., затем вносим 10 мл раствора МАФДА с концентрацией 0,005 М. и отпускаем туда диск носителя массой 0,2 гр. После перемешивания с диска носителя измеряют коэффициент диффузного отражения и по градуировочному графику находят содержание анализируемого металла. Найдены оптимальные условия фотометрического определения золота с реагентом метиланабазином-азо-нафтолом (МАН): рН среды, оптимального буферного раствора, время концентрации комплекса и т. д.

В результате исследования было установлено, что начиная с 20 минут комплекс остаётся устойчивым.

При подборе буферного раствора нами был подобран фосфатный буфер с рН=2,4. И все остальные исследования проводились при данном рН. Нами была установлена зависимость оптической плотности комплекса от количества прибавленного реагента.

Из таблицы 1 можно сделать вывод, что для образования прочного комплекса достаточно 2 мл раствора реагента МАН.

Был установлен порядок сливания компонентов комплекса.

По полученным данным видно, что порядок сливания компонентов золото затем МАН, затем буфер имеет максимальный аналитический сигнал, поэтому последующее образование данного комплекса проводили при данном порядке сливания компонентов.

Как видно из таблицы разработанный нами сорбционно-спектроскопический метод определения золота с помощью реагента МАФДА и МАН пригоден для анализа бинарных и более растворов золота. Относительно стандартное отклонения не превышает значения 0,019 соответственно.

Данные таблицы показывают, что полученные результаты по определению состава искусственной смеси, имитирующей реальные образцы пригодны для определения золота.

Таблица 1

Зависимость оптической плотности комплекса от количества прибавленного реагента

vR (мл)	0,2	0,4	0,8	1,0	1,2	1,6	2,0	4,0	5,0
A (н. м)	0,1	0,12	0,16	0,2	0,25	0,28	0,43	0,43	0,43

Таблица 2

Порядок сливания компонентов

№	Порядок сливания	A ₁	A ₂	A ₃	A
1	золото, буфер, МАН	0,33	0,34	0,34	0,34
2	золото, МАН, буфер	0,42	0,41	0,42	0,42
3	МАН, золото, буфер	0,27	0,26	0,26	0,26

Таблица 3

Результаты сорбционно-спектроскопического определения золота реагентом МАН
в сложных модельных бинарных и тройных смесях

№ смеси	Состав анализируемой смеси и концентрация в ней компонентов, ($n=5$; $P = 0,95$; $x \pm \Delta X$), мкг	Найдено металла, мкг	S	Sr
I	Au (50,0) + Ag (8,8);	49,64±0,85	0,18	0,003
II	Au (30,0) + Cu (7,5);	29,15±1,18	0,42	0,014
III	Au (23,0) + Bi (0,95);	23,10±0,02	0,05	0,002
IV	Au (24,5) + Pd (3,17) + Ag (1,15);	23,46±1,58	0,45	0,019
V	Au (18,0) + Ag (18,75) + Cu (0,75);	17,72±0,32	0,14	0,008
VI	Au (38,0) + Ag (25,3) + Pd (0,003);	37,01±1,43	0,49	0,013
VII	Au (48,0) + Pd (0,04) + Pt (5,52).	47,03±1,32	0,48	0,010

Литература:

1. Ковалёв, И. А., Цизин Г. И., Формановский А. А. и др. Динамическое сорбционное концентрирование микроэлементов в неорганическом анализе. // Журнал неорг. химии. 1995. Т. 40. № 5. с. 828–832.
2. Гурьева, Р. Ф., Саввин. С. Б. Сорбционно-фотометрическое определение благородных и тяжелых металлов с иммобилизованными азородами и сульфонитрофенолом // Журн. Аналит. химии. 1997. Т. 52. № 3. с. 247–250.
3. Barefoore, R. R., Van Loon J. C Recent advances in the determination of the platinum group elements and gold // Talanta. 1999. V. 49. P. 1.
4. Кубракова, И. В., Мясоедова Г. В., Шумская Т. В. и др. Определение благородных металлов в природных и технологических объектах комбинированными методами. // Журн. Аналит. химии. 2005. Т. 60. № 5. с. 536.

6. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Полимеры нового поколения

Берсенева Оксана Андреевна, кандидат биологических наук, старший преподаватель
Иркутский государственный университет

Кулемина Ольга Андреевна, инженер, руководитель отдела технического контроля
ООО «Винпласт-проф» (г. Иркутск)

Рассмотрены перспективы развития индустрии биоразлагаемых пластиков в мире, Европе, России. Оценены преимущества и недостатки биополимеров в сравнении с пластиками, полученными из продуктов нефтехимии. Показано, что биоразлагаемые материалы, несомненно «выигрывают» по ряду экологических свойств перед полностью синтетическими полимерами, однако по химическим свойствам (прочности и износостойкости) намного им уступают.

Ключевые слова: биополимеры, синтетические пластики, пластмассы, биоразлагаемые материалы, производство.

В последние годы в связи с ростом цен на нефть и интенсивном загрязнении окружающей среды на смену традиционным синтетическим полимерам на основе пластмасс приходят так называемые компостируемые пластики (биоразлагаемые пластмассы), дающие возможность полимерным материалам разлагаться в природных условиях под действием вне и внутриклеточных ферментов микроорганизмов до практически безвредных соединений без ущерба для окружающей природной среды.

В качестве сырьевой основы для производства современных биополимеров могут служить воспроизводимые природные полимеры, компоненты сельскохозяйственных или дикорастущих растений (крахмал, целлюлоза, лигнин), продукты нефтехимии, или комбинированные технологии [1].

Первый в мире биodeградебельный пластик на основе крахмала был получен в 1989 году итальянской промышленной корпорацией Ferruzzi Finanziaria. В настоящее время многочисленные фирмы в США, Японии, странах Европы ведут разработки новых видов пластмасс путем последовательного вкрапления крахмала в полимерные цепочки. Например, в результате сополимеризации этилена и винилацетата образуется этиленвинилацетат (ЭВА) в который в качестве биodeградируемого компонента вводится крахмал. Полученный полимер хорошо разлагается под действием ферментов микроорганизмов, не загрязняя при этом почву [1; 3; 5; 6; 7].

Производство этиленвинилацетата сконцентрировано по большей части в Азии и Северной Америке. Самыми крупными поставщиками этиленвинилацетата являются DuPont (Elvax) (американская химическая компания, одна

из крупнейших в мире), ExxonMobil (крупнейшая американская частная нефтяная компания), Polimeri Europa (крупнейшая нефтегазовая компания в Испании), и Total (французская нефтегазовая компания) [7; 8].

Самым известным синтетическим продуктом, на основе наполнителя крахмала является материал Mater — Vi фирмы Nowamont S. p. A (Италия). Уникальность данного синтетического продукта заключается в его способности поглощать и пропускать жидкости, что дает возможность его использования в производстве «дышащих пленок» [4].

Широкое распространение получила композиция полистирола с природными биополимерами (крахмалом или целлюлозой), используемая для выпуска пищевой упаковки и сельскохозяйственной пленки. В компосте этот полимер разрушается практически полностью — через 80 дней [4].

Одним из перспективных биопластиков считается полилактид — биоразлагаемый, биосовместимый, термопластичный, алифатический полиэфир, продукт конденсации молочной кислоты и возобновляемого сырья биологического происхождения. На основе полилактида получают пористые материалы, пищевую упаковку, одноразовую посуду, пакеты, различную тару, а также медицинские хирургические нити и штифты. Основным производителем полилактидов является компания RURAC (Нидерланды) [8].

Хотелось бы отметить, что не менее распространенными полимерами нового поколения, считающимися наиболее перспективными материалами 21 века, по мнению ряда ученых, являются полиоксисилканоаты (ПГА) (сополимер оксисульфурата и оксисульфурата), по своим физико-хи-

мическим свойствам сходные с полиэтиленом и полипропиленом, но способные к биодegradации. Уникальность этих биополимеров заключается в том, что их делают с помощью водородокисляющих микроорганизмов — водородных бактерий. Как и синтетические полимеры на основе полипропилена и полиэтилена они прочны и термостабильны, но в отличие от вышеупомянутых полимеров они обладают антиоксидантными свойствами, оптической активностью, пьезоэлектрическим эффектом, и самое главное — это экологически чистые полимерные материалы, разлагаемые в естественных условиях до конечных продуктов воды и углекислого газа. Широкий рынок изделий на основе ПГА представлен в США, где на основе ПГА методом экструзии получают различной формы флаконы, банки, бутылки, контейнеры и коробки, используемые в косметологии. На их основе также изготавливают наполнители для стабилизации красителей, прочные гели и латексы [2].

Среди многих компаний изготовителей пищевой продукции большую популярность находит упаковочный материал эколин (EcoLean), получаемый из полиэтилена или полипропилена с добавлением природных минеральных наполнителей, известняка или доломита. Содержание минералов в пленке придает упаковке защитные свойства от ультрафиолетового излучения, обеспечивает масло и жиростойкость упаковки. Кроме того, данный материал является экологически безопасным для окружающей среды, поскольку обладает способностью разлагаться под воздействием факторов внешней среды (интенсивном солнечном излучении и ветре) в течение 4–5 месяцев [4; 9].

Количество инноваций в области производства нового поколения полимерных материалов ежегодно растет. Так, недавно была создана пленка «Greensack», изготовленная из зерна кукурузы, благодаря чему имеющая возможность точно также как и все продукты растительного происхождения полностью разлагается в почве [1]. Итальянская компания Covex Plastics по аналогичной технологии разработала материал «New Greensack», полученный из кукурузного крахмала. Несмотря на то, что стоимость такой упаковки больше обычной в Европе распространены продуктовые и бытовые пакеты из подобных пластиков. Пленка «Greensack» также находит применение в качестве обертки для журналов, пищевой упаковки, в индустрии fast food, молочных упаковок [5].

Все большее практическое применение для производства экологически безвредных пластиков находят полимеры на основе молочной кислоты — полилактаты, сырьем для производства, которых может служить кукуруза, сахарный тростник, картофель. Изделия на основе полилактатов по сравнению, например с полипропиленом обладают рядом важных химических свойств: высокой жесткостью, прозрачностью и блеском, а также большой способностью сохранять форму после сжатия или кручения [5].

В России биополимеры пока не находят широкого применения. На сегодняшний день единственно действующей компанией, осуществляющей с 2007 года, мелкосерийное производство биоразлагаемой пластиковой упаковки из возобновляемого сырья на основе полилактида (PLA) является ЗАО «Национальная упаковочная компания «Пагода». Как уверяет, производитель упаковка из PLA, является полностью биоразлагаемой и не наносит вред окружающей среде. Сроки утилизации упаковки составляют: 47 дней при +60°C в условиях промышленного компостинга, 120 дней при +40°C в условиях домашнего компостинга, 1 год и 3 месяца при +20°C на солнце, 2 года при +15°C в почве, 4 года при +4°C в пресной и соленой воде [10].

В перспективе компанией НБ-Ретал в Подмоскowie планируется строительство первого завода по производству биоразлагаемой полилактидной пленки [11].

Рассмотрим преимущества и недостатки биополимеров.

Очевидным преимуществом биополимеров, отличающим их от остальных пластиков, является их низкая токсичность и способность разлагаться в природных условиях под действием ферментов микроорганизмов, что позволяет одновременно решать проблему утилизации отходов.

На биодegradацию полимеров существенно влияет их молекулярная структура, величина и гибкость их макромолекул, длина участков между функциональными группами. Известно, что компактное расположение структурных фрагментов полукристаллических и кристаллических полимеров ограничивает их набухание в воде и препятствует проникновению ферментов в полимерную матрицу, что затрудняет воздействие ферментов микроорганизмов не только на главную углеродную цепь полимера, но и на биоразрушаемые участки цепи. Кроме того, аморфная часть полимера всегда менее устойчива к биодеструкции, чем кристаллическая.

Наиболее высокой способностью к биодеструкции обладают те природные и синтетические полимеры, которые содержат химические связи, легко подвергаемые гидролизу. Повышению биодеструкции также способствует присутствие заместителей в полимерной цепи.

Не менее важными преимуществами, обусловленными физико-химическими свойствами биополимеров являются: низкий барьер пропускания кислорода, водяного пара, а также стойкость к разложению в обычных условиях.

Среди недостатков биоразлагаемых полимеров можно отметить следующие: ограниченные возможности для крупнотоннажного производства и их высокая стоимость [3; 11; 12; 13].

Таким образом, полимеры нового поколения (компостируемые пластики) несомненно «выигрывают» по ряду экологических свойств перед полностью синтетическими полимерами, компонентами которых являются высокотоксичные синтетические соединения. Биодegradабельные полимеры справедливо называют экологически чистыми полимерами, поскольку они не выделяют в окружающую

среду опасные для человека, животных, растений и микроорганизмов соединения. Однако по химическим свойствам (прочности и износостойкости) намного им уступают в связи, с чем пока не могут быть использованы для ши-

рокомасштабного получения и применения. В тоже время многочисленные публикации свидетельствуют о продолжающемся поиске перспективных разработок в области производства биоразлагаемых материалов.

Литература:

1. Биоразлагаемая упаковка: успехи, сырье, материалы, переработка отходов, логистика. URL: <http://article.upipack.ru/6075>
2. Исследование биологических свойств полиоксисилканоатов в хроническом эксперименте in vivo. URL: <https://www.fesmu.ru/elib/Article.aspx?id=78559>
3. Биополимеры: свойства, применение, перспективы развития. URL: <https://www.plastinfo.ru/information/articles/61>
4. Упаковка. URL: <http://www.packs.ru/component/content/article/34-etc/54-pack>
5. Биополимеры: тенденции, мнения, перспективы. URL: <http://www.newchemistry.ru>
6. Саморазлагающиеся пластики. URL: <http://upack.by/spanspanstati>
7. Евразийский химический рынок. Международный деловой журнал. URL: <http://chemmarket.info/ru/home/article/3988/>
8. БИОПЛАСТИКИ: технологии, рынок, перспективы (I часть) URL: <http://www.newchemistry.ru/letter.php?nid=1609>
9. Биопластики: становясь из побочного основным направлением URL: http://www.plastics.ru/index.php?category_id=27&entry_id=11728&lang=ru&view=news
10. URL: <http://www.pagoda-upakovka.ru>
11. Тасекеев, М. С. Производство полимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК/М. С. Тасекеев, Л. М. Еремеева. — Аналитический обзор. — Алма-Аты: НЦ НТИ, 2009. — 200 с.
12. Scott, G. Abiotic control of polymer biodegradation/G. Scott // Trends in polymer science/ — 1997. — vol. 5, № 11. — P. 361—368.
13. Biodegradable Polymers Isabelle Vroman and Lan Tighzert Materials, 2009. — № 2. — с. 307—344.

Синтез и вероятный механизм образования 2-хлорфенил-азо-4-гидроксифенил-карбокси-3

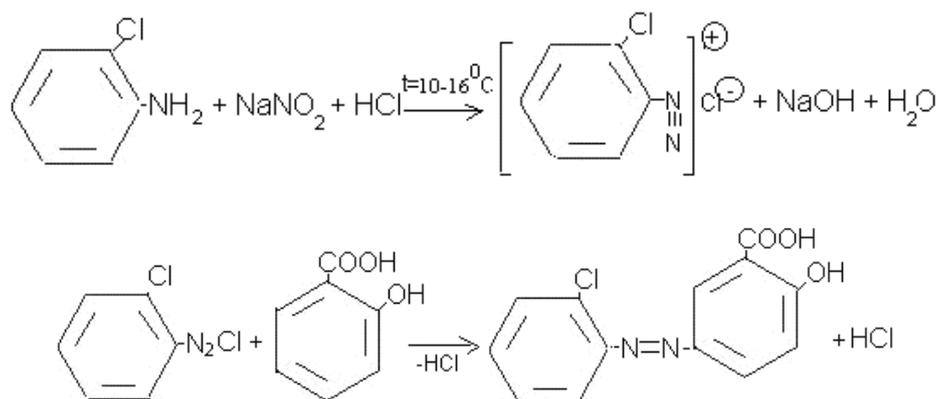
Джураева Шохиста Дилмурадовна, старший преподаватель;
Сафарова Гулжахон Эштемировна, преподаватель
Каршинский инженерно-экономический институт (Узбекистан)

Многочисленные исследования в области производных азобензолов, проводимые в настоящее время, побуждаются не только теоретическими, но и практическими потребностями. С этой точки зрения, производные азосоединений представляют несомненный интерес как вещества, обладающие технической и биологической активностью. Они успешно применяются почти во всех отраслях экономики, в частности, в технике, в химической и фармацевтической промышленности для окрашивания природных, синтетических полимеров, волокон, а также для крашения таблеток [1]. Развитие этой отрасли органической и полимерной химии является проблемой, требующей глубоких разработок и научно-обоснованных подходов.

Разработка нового способа получения или синтеза новых соединений на основе содержащих атомы разного

местоположения электроноакцепторных и электронодонорных заместителей групп в замещенных азофенолах очень широки и перспективны. Поэтому синтез и технология получения производных $-CH_3$, $-OH$, $-Cl$, $-N=N$ -замещенных ароматического кольца являются актуальной задачей современной органической химии и технологии продуктов основного органического синтеза [2].

Технологический процесс уже разработан, установка состоит из одной технологической линии, процесс периодический. Разработанный нами способ получения 2-хлорфенил-азо-4-гидроксифенил-карбокси-3 получен сочетанием диазотированного 2-хлорфенилдиазохлорид с 2-гидроксибензой кислотой. Сочетание с салициловой кислотой ведут в щелочной среде, диазогруппа вступает в паразоложение к оксигруппе:



Затем продукт отфильтровывали и сушили при температуре 113°C. В процессе 2-хлорфенил-азо-4-гидроксифенил-карбокси-3 газообразные и твёрдые отходы не образуются. Получили 24 г красителя 2-хлорфенил-азо-4-гидроксифенил-карбокси-3. Выход продукта: 92%.

В качестве жидкого отхода образуются водяные слабые NaCl, H₂O, конечный готовый продукт. 2-хлорфенил-азо-4-гидроксифенил-карбокси-3 представляет собой вещество светло-жёлтого цвета с температурой плавления 204–205 °С, растворяющееся во многих органических растворителях. Обычно реакцию азосочетания ведут таким образом, чтобы к её концу в реакционной массе оставался незначительный избыток азосоставляющей и совершенно отсутствовало диазосоединение.

Атомы «N» в азогруппе находятся в состоянии SP² — гибридизации, причем две из трех SP² — орбиталей каждого атома участвуют в образовании σ-связей, на третьей располагается неподеленная пара электронов, а π-связь образуется за счет Pz-орбиталей. В результате азогруппа

не линейная, что обуславливает существование цис- и транс-изомеров азосоединения [3]. Стабильна транс-форма, которая превращается в цис-изомер при облучении растворов светом длинной волны, соответствующей полосе поглощения облучаемого азосоединения.

В ИК-спектре 2-хлорфенил-азо-4'-гидроксифенил-карбокси-3' наблюдаются полосы поглощения в области 800–3400 см⁻¹, 1584 см⁻¹ (-N=N-); 3465 см⁻¹ (-OH); 757 см⁻¹ дизамещенного ароматического кольца; 835 см⁻¹ тризамещенного ароматического кольца; 1655 см⁻¹ (-COOH); 677 см⁻¹ (-Cl)

В УФ-спектре 2-хлорфенил-азо-4'-гидроксифенил-карбокси-3' наблюдаются в полосе поглощения в области 200–360 нм, 358 нм (-N=N-); 208 нм (-OH); 247 нм (-COOH); 239 нм (-Cl)

В ПМР-спектре 2-хлорфенил-азо-4'-гидроксифенил-карбокси-3' Н-3 = 7,60 м. г., м, Н-4,5 = 7,27 м. г., м, Н-6 = 7,45 м. г., м, Н-2' = 8,41 м. г., g (2,6 Гц), Н-5' = 6,82 м. г., g (8,8 Гц), Н-6' = 7,87 м. г., gg (8,8; 2,6 Гц)

Физико-химические параметры красителя

Структурная формула	Выход %	Тпл °С	R _f	Брутто формула	Элем. анал. N, %	
					Вычис, %	Найд. %
	92%	204–205 °С	0,62	C ₁₃ H ₉ ClN ₂ O ₃	10,3	9,89

Квантовая механика, в том числе и квантово-химическая характеристика в принципе позволяет дать исчерпывающее объяснение любым экспериментальным длинным о реакционной способности органических соединений и предсказать возможные направления реакций. Однако для реализации этих возможных направлений необходимо иметь мощные электронно-вычислительные машины и необходимые современные пакеты программ [4–5].

За последние годы в этих областях был достигнут существенный прогресс. Благодаря быстрому развитию квантовой химии были разработаны достаточно эффективные полуэмпирические и неэмпирические варианты и методы изучения квантово-химических характе-

ристик молекулы, представляющих интерес, особенно для органической химии. С их помощью можно установить, какие факторы определяют направление и относительный выход продуктов реакции, а также получить недоступную для эксперимента информацию [6] о геометрии и электронной структуре образующих продуктов, а также переходных состояний. В большинстве прикладных квантово-химических работ приходится вычислять геометрию органических соединений, такие расчеты приводят как для стабильных молекул, так и для короткоживущих — промежуточных интермедиатов и переходных состояний. Предсказание конкретной координации электронодонорных и акцепторных центров более

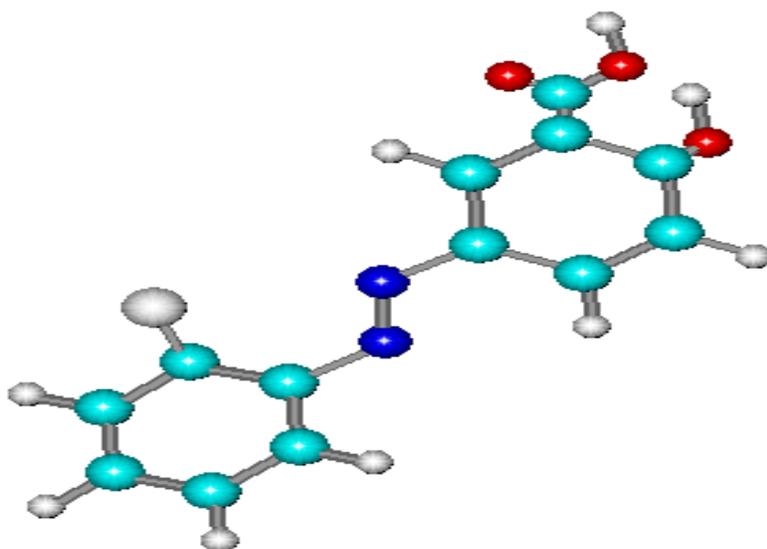


Рис. 2. (а) 3D структура 2-хлорфенил-азо-4'-гидрокси-фенилкарбоксо-3'

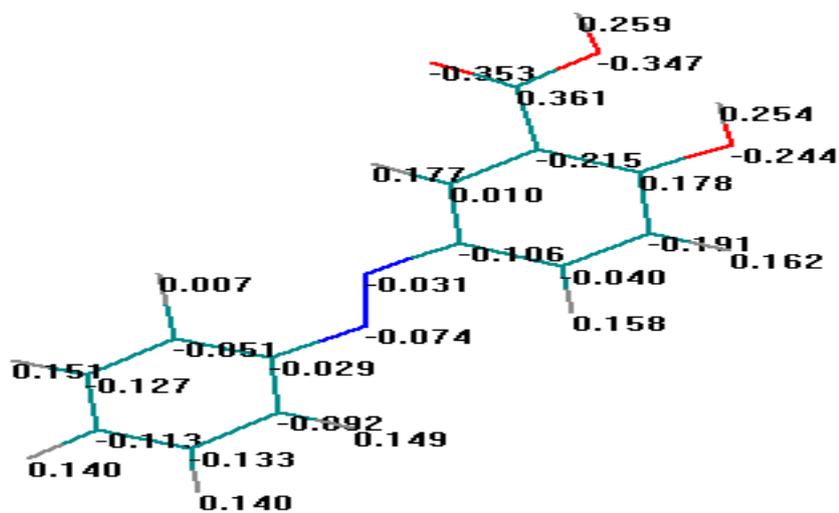


Рис. 2. (б) Распределение зарядов в молекуле 2-хлорфенил-азо-4'-гидрокси-фенилкарбоксо-3'

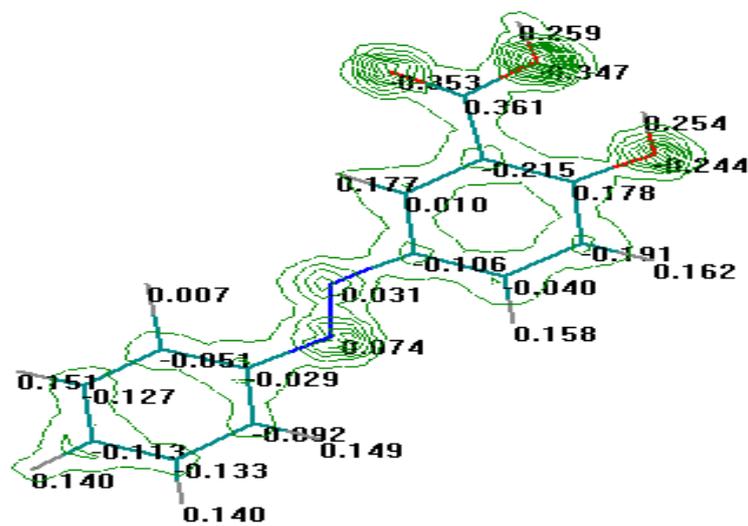


Рис. 2. (в) Распределение электронной плотности по атомам 2-хлорфенил-азо-4'-гидрокси-фенилкарбоксо-3'

сложных органических молекул, состоящих из разных гетероатомов является весьма трудной и актуальной задачей органической химии. С развитием различных методов квантово-химических расчетов молекул появились возможности планирования экспериментальных исследований и проведения синтеза соединений с заранее заданной структурой и химическими свойствами [7]. Такие параметры также могут использоваться при определении технологических параметров процесса получения продуктов.

Исходя из этого, были исследованы электронные плотности и распределение зарядов в молекулах исследованных соединений и определены их 3Д-структуры полупырическим квантово-химическим методом РМЗ.

В качестве примера приведены результаты изучения геометрии и электронного строения, а также 3Д-структуры 2-хлорфенил-азо-4'-гидрокси-фенилкарбоксии-3' (рис. 2).

В данной молекуле атомы азота азогруппы имеют заряды $-0,069$ и $-0,060$, т.е. первые атомы азота имеют почти одинаковой заряд, а вторые атомы азота значительно различаются ($-0,060$ и $-0,031$). Такое явление предположительно можно объяснить распределением зарядов и электронной плотности в его молекуле. В молекуле 2-хлорфенил-азо-2'-гидрокси-фенилкарбоксии-3 атома азота имеет наименьший заряд ($-0,031$).

Краситель 2-хлорфенил-азо-4-гидроксифенил-карбоксии-3 был использован для окрашивания различных полимерных материалов, пластмасс и синтетических волокон. Кроме того, нами была выпущена опытно-промышленная партия лакокрасочных материалов, а именно ПФ-133 светло-жёлтого цвета с применением в качестве пигмента препарата ЖШД-3, представляющего собой производное 2-хлорфенил-азо-4-гидроксифенил-карбоксии-3.

Исследования в этой области продолжаются.

Литература:

1. Цоллингер, Г. Химия азокрасителей, пер. с нем., Л., 1960. с. 74–86.
2. Нейланд. «Органическая химия» стр. 434, Л. 1964й.
3. Чекалин, М. А., Пасет Б. В. и др. Технология органических красителей и промежуточных продуктов, 2изд., Л., 1980 г.
4. Степанов, Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия. -Москва, 2001. — С. 128–129.
5. Кнунянс, И. Л., Бояринов А. Д. Математическая моделирование. Москва, 2008. том 3. с. 1454–1465.
6. Нурманов, С. Э. Моделирование процесса винилирования пиперидина // Кимёвий технология. Назорат ва бош-карув. Ташкент, 2006. № 5. с. 20–24.
7. Фурсова, П. В., Левич А. П. Математическое моделирование химических процессов. Проблемы окружающей среды (обзорная информация ВИНТИ). Самара, 2002. № 9. с. 28–29.

Синтез N-винилморфолина винилированием морфолина в гомогенных и гетерогенных условиях

Мирхамитова Дилором Худайбердиевна, кандидат химических наук, доцент;
Хабиев Фаррух Маратович, магистрант;
Тешабаев Бобур, магистрант;
Худайберганаева Севара Зокиржонова, магистрант
Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека

Разработан метод синтеза N-винилморфолина винилированием морфолина в гомогенных и гетерогенных условиях, а также в присутствии наноструктурных катализаторов на основе активированного угля и гидроксида калия.

Ключевые слова: морфолин, гетерогенный катализ, наноструктурный катализ, получения наноструктуры, винилирования, кинетика процесса, энергия активации.

Synthesis of N-vinylmorpholine by vinylation of morpholine in homo- and heterogeneous conditions

Method of synthesis of N-vinylmorpholine by vinylation of morpholine in homo- and heterogeneous conditions and also in present of nanostructural catalysators on the base of activated coal and potassint hydroxide.

Keywords: *morpholine, heterogeneous catalyst, nonstructural catalyst, obtain of nanostructures, vinylation, kinetics of process, energy of activation.*

В последние годы был достигнут значительный прогресс в создании и изучении свойств модифицированных наноструктурных гетерогенных катализаторов для винилирования органических соединений, имеющих в своем составе активные атомы водорода.

Винилирование азотсодержащих гетероциклических соединений из-за низкой реакционной способности атома водорода при азоте изучено довольно слабо и поэтому их винилирование в присутствии различных по природе катализаторов, органических растворителей, их смесей и в высокоосновных средах является весьма важной и актуальной задачей современной органической химии.

Винильные производные гетероциклических соединений так же, как и таковые ароматических углеводородов, могут быть синтезированы различными путями, например действием ацетиленов [1–3].

Исходя из вышесказанного более детально изучена реакция винилирования морфолина в присутствии щелочи (КОН) с использованием суперосновных систем КОН-ДМСО и КОН-ДМФА, а для сравнения и без растворителя.

При этом исследовано влияния природы растворителя на эту реакцию результаты которой показали, что в отсутствие апротонных диполярных растворителей также образуется винилморфолин с незначительным выходом (до 2%). В растворе ДМФА целевой продукт при 70 °С и продолжительности реакции 4 часа образуется с выходом 8–10%. Замена растворителя — ДМФА на ДМСО резко увеличивает выход образующегося N-винилморфолина. При тех же условиях его выход достигает максимума и составляет 22%. Во всех случаях с увеличением продолжительности реакции до 4 часов увеличивается выход целевого продукта, а в случае отсутствия растворителя он во времени изменяется незначительно.

Для выяснения влияния количества катализатора на винилирование реакцию проводили при различных содержаниях КОН (10–20% от массы морфолина) в присутствии растворителя — ДМСО. Полученные результаты показали, что количество катализатора существенно влияет на выход образующегося N-винилморфолина с повышением его количества в интервале 10–15% выход продукта также увеличивается. Дальнейшее увеличение количества катализатора отрицательно влияет на образование N-винилморфолина, что объясняется тем, что при количествах КОН больших 15%, возрастает количество олигомеров и полимеров, что приводит к повышению количества смолистых веществ в ходе винилирования. Исходя из этих фактов можно заключить, что оптимальным коли-

чеством катализатора для винилирования морфолина ацетиленом является 15%.

Было исследовано также влияние природы катализаторов на винилирование. В качестве катализаторов использовали гидроксиды Li, Na, K в порошкообразном виде. Установлено, что во всех случаях образуется N-винилморфолин. Полученные результаты показали, что среди используемых катализаторов наиболее активным является КОН, в присутствии которого выход N-винилморфолина составляет 23,0%, а при применении LiOH и NaOH соответственно 16,6 и 19,4%.

Исследована кинетика винилирования морфолина ацетиленом при атмосферном давлении в присутствии системы КОН-ДМСО, проводимого при различных продолжительности и температуре реакции.

Проведено гетерогенно-каталитическое винилирование морфолина, осуществленное в проточном реакторе в присутствии гетерогенных катализаторов. В качестве контакта использован КОН, нанесенный на гранулированный активированный уголь в количестве 30% от массы носителя. Установлено, что в изученных средах и условиях образуется N-винилморфолин.

Механизм образования полученного таким образом вещества предсказывает, что в морфолине между атомом водорода при азоте и кислородом гидроксида калия имеет место взаимодействие с образованием водородной связи, где происходит обмен иона калия с ионом водорода с установлением равновесия при диссоциации. Далее происходит нуклеофильное присоединение иона морфолина к ацетилену с образованием карбоаниона, взаимодействующего с молекулой морфолина с образованием N-винилморфолина и иона морфолина, продолжающего процесс винилирования [4].

Анализ полученных данных показывает, что для реакции ацетиленов с морфолином в присутствии катализатора на основе моноструктурного активированного угля с размером частиц 200–250 нм оптимально при температуре 240 °С при этом выход N-винилморфолина составляет 38,2% [5].

Таким образом, исследовано гетерогенные каталитические реакции ацетиленов с морфолином в присутствии катализаторов активированного угля АУ-Л/КОН и наноструктурного активированного угля/КОН. При этом показано, что в обоих случаях образуется N-винилморфолин. Активность катализатора на основе наноструктурного активированного угля больше чем катализатора на основе активированного угля АУ-Л. Выход N-винилморфолина в их присутствии соответственно составляет 38,2 и 31,7%.

Литература:

1. Лебедев, Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. — Москва: Химия, 1981. — 605 с.

2. Трофимов, Б. А. Суперосновные среды в химии ацетилена // ЖОрХ. — Ленинград, 1986. — Т. XXII. — вып. 9, — с. 1991—2011.
3. Трофимов, Б. А., Амосова С. В., Михалева А. И. Реакции ацетилена в суперосновных средах: Сб. Фундаментальные исследования. Химические науки. — Новосибирск: Наука, 1977.-с. 174—178.
4. Кинле, З. Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. — Л. Химия: — 1984.
5. Olim Ruzimuradov, Suvonkul Nurmanov, Mirabbos Hojamberdiev, Alexander Gurlo, Joachim Broetz, Ralf Riedel., Preparation and characterization of macroporous TiO₂-SrTiO₃ heterostructured monolithic photocatalust, Journal Materials Letters 116, 2014, 353—355.

«Зеленая химия» в органическом синтезе

Петухова Юлия Георгиевна, магистр химических наук
Белорусский государственный педагогический университет имени М. Танка

Возникший на рубеже 20-го и 21-го столетий термин «зелёная химия» на сегодняшний момент обозначает, с одной стороны, мировоззренческий подход, предполагающий решение всех научно-производственных задач, связанных с применением химии, максимально экологически дружественными средствами. Впервые такой подход был предложен в классической работе Анастаса и Уорнера [1]. Там же были сформулированы 12 принципов «Зеленой химии».

На сегодняшний момент, однако, «зелёная химия» — это не просто мировоззренческий подход, а реально сформировавшееся и очень динамично развивающееся научное направление в химии. Одной из основных областей исследований в этом направлении является поиск альтернативы летучим органическим растворителям для применения в промышленном и лабораторном химическом синтезе. Среди наиболее перспективных соединений, используемых в этом качестве, особое место занимают ионные жидкости.

Целью данной работы заключалась в обобщении имеющегося экспериментального материала по методам синтеза, свойствам и применению ионных жидкостей, содержащих аминогруппу в боковой цепи, а также получении ряда ионных жидкостей с третичной аминогруппой в боковой цепи.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

изучить современные литературные данные по ионным жидкостям с аминогруппами в боковой цепи, их методам синтеза и физико-химическим свойствам;

проанализировать наиболее перспективные направления их применения;

синтезировать ионные жидкости, содержащие третичные аминогруппы в боковой цепи.

В настоящее время проявляется значительный интерес к разработке ионных жидкостей «целевого назначения» (task-specific), в которых катион или анион сообщают соединению специфические свойства, такие, как хиральность или улучшенная экстракционная (разделяющая)

способность в отношении каких-либо классов соединений. Обычно дизайн структуры ионных жидкостей для той или иной конкретной задачи основывается на таких характеристиках, как смешиваемость с водой, электропроводность, вязкость, растворяющая способность по отношению к веществам-участникам реакции. В число таких важных параметров ионной жидкости, определяющих многие её свойства, входят и кислотно-основные свойства, которые могут быть обусловлены как природой катиона, так и природой аниона.

Вместе с тем, ряд анионов, способных образовывать с органическими катионами ионные жидкости, можно считать основными. Так, к их числу относятся лактат, формиат, ацетат (и другие карбоксилат-анионы), а также дицианамид-анион. В частности, дицианамидные ионные жидкости стали легкодоступными реагентами, чему способствовала их низкая вязкость, даже для фосфониевых солей. Поскольку основность этих анионов придает ионным жидкостям новые свойства, такие, как иная сольубилизирующая и каталитическая активность, прогнозируется рост интереса к этой категории ионных жидкостей и синтез новых их представителей в ближайшие годы.

Необходимо отметить, что существует альтернативный подход к приданию ионным жидкостям основных свойств. Вместо использования основного аниона можно ввести основной центр в состав катиона. Чаще всего в качестве такого центра выступает третичный атом азота в составе аминогруппы. Такие соединения могут иметь более высокую термическую стабильность по сравнению с ионными жидкостями, содержащими основной анион, которые часто легко претерпевают расщепление по Гофману при повышенных температурах [5, с. 1905—1917]. Особо нестабильны в этом смысле производные пиридиния [6, с. 559—568.].

В настоящем обзоре мы рассмотрим только последнюю группу ионных жидкостей — соединения, содержащие основной заместитель в составе катиона. Как правило, в качестве такого заместителя выступает аминогруппа различной степени замещения.

Синтез хлорида 2-гидрокси-N, N, N-этанаминия (холинхлорида)

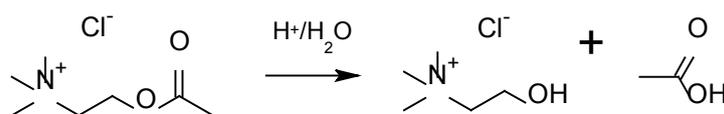


Рис. 1. Синтез холинхлорида

В круглодонной колбе на 1000 см³ смешивают 100 г ацетилхолина, 1 см³ концентрированной соляной кислоты и 200 см³ дистиллированной воды. Смесь кипятят с обратным холодильником в течение 8 часов, периодически отбирая пробы для установления концентрации уксусной кислоты титриметрическим методом. Для этого отбирают 5 см³ раствора, доводят дистиллированной водой в мерной колбе до 100 мл, отбирают аликвоты по 10 см³ и титруют 0,1 М раствором NaOH в присутствии фенолфталеина. После достижения постоянной концентрации

уксусной кислоты (о чём свидетельствует прекращение увеличения объёма раствора щёлочи, пошедшего на титрование, по сравнению с предыдущей пробой) раствор упаривают на ротационном испарителе до уменьшения объёма примерно в 5 раз, затем охлаждают в кристаллизаторе в смеси соль+снег. Выпавшие кристаллы отфильтровывают под пониженным давлением и сушат в сушильном шкафу при температуре 60°C. Выход холинхлорида 52%, температура плавления соответствует литературным данным.

Синтез хлорида 2-хлор-N, N, N-этанаминия

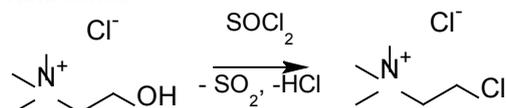


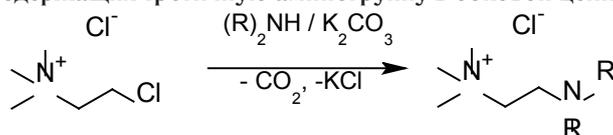
Рис. 2. Синтез хлорида N, N, N-триметил-2-хлорэтанаминия

Весь синтез выполняется под тягой!

В круглодонную трёхгорлую колбу, снабжённую мощным обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 200 см³ хлороформа и 0,1 моль ранее полученного холинхлорида. При перемешивании на магнитной мешалке к смеси постепенно добавляют 0,15 моль тионилхлорида. Смесь кипятят с обратным холодильником до тех пор, пока влажная индикаторная бумажка, поднесённая к вы-

ходу обратного холодильника, не перестанет окрашиваться в красный цвет, на что требуется около 10 часов. После этого добавляют ещё 0,02 моль тионилхлорида и кипятят ещё 1 час. Растворитель и избыток тионилхлорида отгоняют досуха на ротационном испарителе, остаток кристаллизуют из смеси хлороформ — этилацетат. Выход продукта составляет 47%. Спектр ПМР: 2.84 (синглет, 9H), 3.95 (триплет, 2H, t, J=6.1 Гц), 3.31 (триплет, 2H, J=6.1 Гц).

Синтез ионных жидкостей, содержащих третичную аминогруппу в боковой цепи.



(R)₂NH = пирролидин, морфолин, диэтиламин

В коническую колбу, снабжённую обратным холодильником, помещают 0,01 моль хлорида 2-хлор-N, N, N-этанаминия, 0,02 моль амина и 0,011 моль безводного карбоната калия, прибавляют 50 см³ безводного ацетонитрила и перемешивают на магнитной мешалке до прекращения выделения углекислого газа (контроль по счётчику пузырьков), на что требуется от 3 до 6 часов. Реакционную смесь фильтруют, упаривают досуха, остаток экстрагируют 3 раза этилацетатом, после чего высушивают в вакууме водоструйного насоса при 70°C, получая ионные жидкости:

Хлорид N, N, N-триметил-2- (пирролидин-1-ил) этанаминия

Выход 71%, спектр ПМР: 2.85 (синглет, 9H), 1.73 (мультиплет, 2H), 1.74 (мультиплет, 1H), 1.78 (мульти-

плет, 1H), 2.96 (триплет, 2H, J=7.4 Гц), 3.01 (мультиплет, 2H), 3.13 (мультиплет, 2H), 3.130 (мультиплет, 1H), 3.26 (триплет, 2H, J=7.4 Гц).

Хлорид N, N, N-триметил-2- (морфолин-4-ил) этанаминия

Выход 68%, спектр ПМР: 2.45 (мультиплет, 4H), 2.82 (триплет, 2H, J=2.7 Гц), 2.85 (синглет, 9H), 3.26 (триплет, 2H, J=2.7 Гц), 3.60 (мультиплет, 4H).

Хлорид 2- (диэтиламино) — N, N, N-триметил-этанаминия

Выход 63%, спектр ПМР: 0.960 (триплет, 6H, J=7.2 Гц), 2.68 (квартет, 4H, J=7.2 Гц), 2.85 (синглет, 9H), 2.99 (триплет, 2H, J=7.4 Гц), 3.26 (триплет, 2H, J=7.4 Гц).

Все синтезированные ионные жидкости представляют собой вязкие вещества без запаха, бесцветные или с блед-

но-желтым оттенком. При растворении в воде дают выраженную щелочную реакцию, термически устойчивы по крайней мере до 120°C. Данные свойства свидетельствуют о том, что они могут использоваться в качестве каталитических сред для реакций, требующих мягкого основного катализа, при температурах, близких к комнатным, или несколько более высоких. Не исключена также возможность применения в качестве компонентов поглотительных смесей для обратимого поглощения газов слабокислотного характера, таких, как диоксид углерода и сероводород.

Ионные жидкости, содержащие функциональные группы в составе катиона либо аниона, привлекают в последние годы большое внимание исследователей как новый класс веществ, обладающими принципиально иными свойствами по сравнению с «классическими» органическими растворителями, имеющими молекулярное строение. Такие их особенности, как чрезвычайно низкая летучесть (а следовательно, низкая пожароопасность и отсутствие угрозы выброса токсичных паров в атмосферу) в сочетании с высокой растворяющей способностью как по отношению к неорганическим, так и по отношению к органическим веществам, полярным характером и высокой диэлектрической проницаемостью, сделали их весьма перспективными растворителями как для лабораторных, так и для мало- и среднemasштабных промышленных синтезов.

Ионные жидкости, содержащие аминогруппы, являются сравнительно мало изученным классом соединений, однако уже привлекли интерес исследователей. Обобщение литературных данных и собственных экспериментальных результатов, приведённых в настоящей работе, позволяет сделать следующие выводы:

Синтез ионных жидкостей с аминогруппами в боковой цепи, как правило, осуществляется по реакциям нуклеофильного замещения. Восстановительные методы получения этих веществ представляют интерес, однако пока не нашли отражения в литературе.

Основными областями применения ионных жидкостей, содержащих аминогруппы, в перспективе могут стать селективная экстракция комплексообразующих металлов, обратимое поглощение углекислого газа, сероводорода и других слабокислотных газов из газовых смесей, а также использование их в качестве каталитических сред в органическом и, возможно, также неорганическом синтезе.

Синтезированные в настоящей работе новые представители ионных жидкостей, содержащие третичную аминогруппу, обладают подходящими характеристиками для их использования в качестве каталитических сред или компонентов таких сред в реакциях при комнатной или несколько более высокой температуре.

Литература:

1. Anastas, P.T. Green Chemistry: Theory and Practice/P.T. Anastas, J.C. Warner // Oxford University Press, New York. — 1998. — P. 30.
2. Ionic Liquids in Synthesis./Eds. P. Wasserscheid, T. Welton // Wiley-VCH Verlag. — 2002. — 355 pp.
3. Асланов, Л.Н. Ионные жидкости в ряду растворителей./Л.Н. Асланов, М.А. Захаров, Н.Л. Абрамычева. // Москва, изд.-во МГУ. — 2005. — 175 с.
4. Вальден, П. Молекулярные веса и электропроводность некоторых расплавов солей./Бюлл. Импер. Акад. Наук. // Санкт-Петербург. — 1914. — с. 405–422.
5. MacFarlane, D.R. Lewisbaseionicliquids./D.R. MacFarlane, J.M. Pringle, K.M. Johansson, S.A. Forsyth, M. Forsyth // Chem. Commun. — 2006. — P. 1905–1917.
6. Crosthwaite, J.M. Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids./J.M. Crosthwaite, M.J. Muldoon, J.K. Dixon, J.L. Anderson, J.F. Brennecke. // J. Chem. Thermodynamics. — 2005. — Vol. 37. — № 6. — P. 559–568.
7. Karthikeyan, P. Development and efficient 1-glycyl-3-methyl imidazolium chloride — copper (II) complex catalyzed highly enantioselective synthesis of 3, 4-dihydropyrimidin-2 (1H) — ones/P. Karthikeyan, S.A. Aswar, P. Narayan Muskawar, P.R. Bhagat, S.S. Kumar // Journal of Organometallic Chemistry. — Vol. 723. — 2013. — P. 154–162.
8. Chen, L. A one-pot multicomponent reaction for the synthesis of 2-amino-2-chromenes promoted by N, N-dimethylamino-functionalized basic ionic liquid catalysis under solvent-free condition/L. Chen, X.-J. Huang, Y.-Q. Li, M.-Y. Zhou, W.-J. Zheng. // Monatshefte für Chemie — Chemical Monthly. — 2009. — Vol. 140. — Issue 1. — P. 45–47.
9. Zheng, J. Basic ionic liquid-catalyzed one-pot synthesis of the spiroacenaphthylene derivatives in water medium/J. Zheng, Y. Li. // Mendeleev Commun. — 2012. — Vol. 22. — P. 148–149.
10. Miao, W. Ionic-Liquid-Supported Organocatalyst: Efficient and Recyclable Ionic-Liquid-Anchored Proline for Asymmetric Aldol Reaction./W. Miao, T.H. Chan. // Advanced Synthesis & Catalysis. Special Issue: Multiphase Catalysis, Green Solvents and Immobilization. — 2006 — Vol. 348. — Issue 12–13. — P. 1711–1718.
11. Luo, S. Functionalized ionic liquids catalyzed direct aldol reactions./S. Luo, X. Mi, L. Zhang, S. Liu, H. Xu, J.-P. Cheng // Tetrahedron. — 2007. — Vol. 63. — Issue 9. — P. 1923–1930

12. Sanchez, L.M. G. Solvent properties of functionalized ionic liquids for CO₂ absorption./L.M. Galan Sanchez, G.W. Meindersma, A. B. de Haan. // *Trans IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design*. — 2007. — Vol. 85. — Issue A1. — P. 31–39.
13. Visser, A.E. Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions./A.E. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J.H. Davis, Jr, R.D. Rogers. — *Chem. Commun.* — 2001. — P. 135–136
14. Visser, A.E. Task-Specific Ionic Liquids Incorporating Novel Cations for the Coordination and Extraction of Hg²⁺ and Cd²⁺: Synthesis, Characterization, and Extraction Studies. A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J. H. Davis, Jr, R. D. Rogers. // *Environ. Sci. Technol.* — 2002. — Vol. 36. — Issue 11. — P. 2523–2529.
15. Alok Rout, K.A. Extraction behavior of actinides and fission products in amide functionalized ionic liquid/K. A. Alok Rout, T.G. Venkatesan, P.R. Srinivasan, R. Vasudeva. // *Separation and Purification Technology*. — 2012. — Vol. 97. — P. 164–171.

8. ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Влияние полиакриламидного реагента на бентонитовые водно-глинистые суспензии

Федусенко Ирина Валентиновна, кандидат химических наук, доцент;

Федорец Оксана Сергеевна, студент

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского

Водно-глинистые системы являются основой для приготовления буровых растворов на водной основе. Выделяют три группы глинистых минералов: бентонитовые, каолиновые и гидрослюдистые. Для приготовления буровых растворов чаще всего используют минералы бентонитовой группы. Буровой раствор применяют для промывки скважин в процессе бурения. В состав бурового раствора входят: реагенты, регулирующие pH среды, показатель фильтрации, содержание солей Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} и др.

Отработанный буровой раствор представляет собой раствор, исключаемый из технологических процессов бурения скважин и подлежащий утилизации или захоронению. Буровой раствор, содержащий токсичные химические реагенты, загрязненный нефтью, нефтепродуктами, отработанными смазочными маслами и др., попадает в открытые водоемы, подземные воды, болота, нанося значительный ущерб окружающей среде. Поэтому проблема утилизации и обезвреживания отходов бурения, загрязненных химическими реагентами, заслуживает особого внимания [1]. Всё чаще отказываются от захоронения отработанных буровых растворов. Современные процессы бурения подразумевают безамбарный способ бурения т.е. утилизацию буровых растворов, включающую стадию утилизации отходов буровых растворов (путём отделения дисперсной фазы от дисперсионной среды) [2,3]. Одним из наиболее распространённых методов отделения дисперсной фазы от дисперсионной среды является флокуляция [4]. Флокуляцию применяют для очистки питьевой воды, природных и промышленных сточных вод, разделения, концентрирования и обезвоживания дисперсных систем в угольной, горнодобывающей, нефтяной, химической, целлюлозно-бумажной, текстильной, микробиологической и пищевой промышленности, а также в бурении нефтяных и газовых скважин [1,5].

Изучение влияния неионогенного полимера на свойства бентонитовой суспензии проводили на модельной системе с кратностью разбавления водой 1:10 и 1:20. Основными компонентами являлась водная суспензия бентонита и раствор полимера. В систему добавляли неионогенный полимер, перемешивали и измеряли скорость осаждения частиц дисперсной фазы. Затем отбирали пробу для кон-

троля остаточного содержания частиц дисперсной фазы по методу сухого остатка. Эксперимент проводили на 10 независимых системах.

Водная система бентонита состоит из глинистых минералов (бентонита «Зырянского месторождения»), полимера (гипана) и воды. Бентонит — это разновидность коллоидной глины [4]. Гипан является высокомолекулярным защитным коллоидом, что обуславливает его применение в качестве стабилизатора буровых растворов [6]. Его получают путем щелочного гидролиза ПАН в среде вода — органический растворитель; в качестве органического растворителя используют водорастворимые алифатические спирты.

Использовали неионогенный полиакриламид с молекулярной массой 5 млн и степенью гидролиза 0%, полученный на базе ООО «АКРИПОЛ».

На рис. 1 представлена зависимость скорости седиментации частиц дисперсной фазы от концентрации неионогенного полимера Н-150 с кратностью разбавления 1:10.

Как видно из рисунка наибольшая скорость осаждения 3,9 мм/с достигается при концентрации полимера в суспензии, равной $4,17 \cdot 10^{-4}$ г/мл бурового раствора. Погрешность составила $\pm 0,1$ мм/с. При концентрации неионогенного полимера в диапазоне $0,42 \cdot 10^{-4}$ – $4,17 \cdot 10^{-4}$ г/мл бурового раствора происходит незначительное увеличение скорости седиментации, а с увеличением концентрации Н-150 до $5,8 \cdot 10^{-4}$ г/мл бурового раствора происходит небольшой спад скорости. Дальнейшее увеличение концентрации полимера не влияет на скорость седиментации.

После завершения процесса седиментации отбирали надосадочную жидкость и определяли содержание частиц дисперсной фазы методом сухого остатка.

На рис. 2 представлена зависимость эффективности очистки коллоидного раствора от частиц ДФ.

Как видно из рисунка эффективность очистки коллоидного раствора от концентрации полимера Н-150 в изучаемом диапазоне не меняется.

Из представленных зависимостей следует, что от концентрации неионогенного полимера эффективность очистки системы практически не зависит.

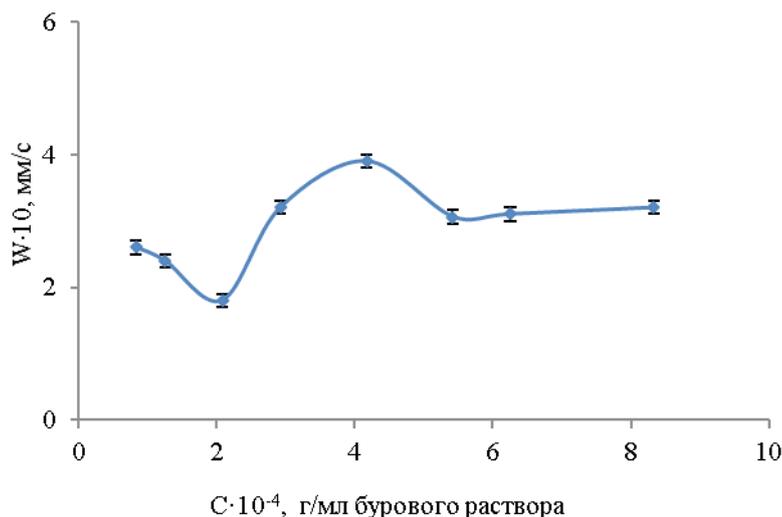


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения частиц от концентрации Н-150 при разбавлении системы 1:10

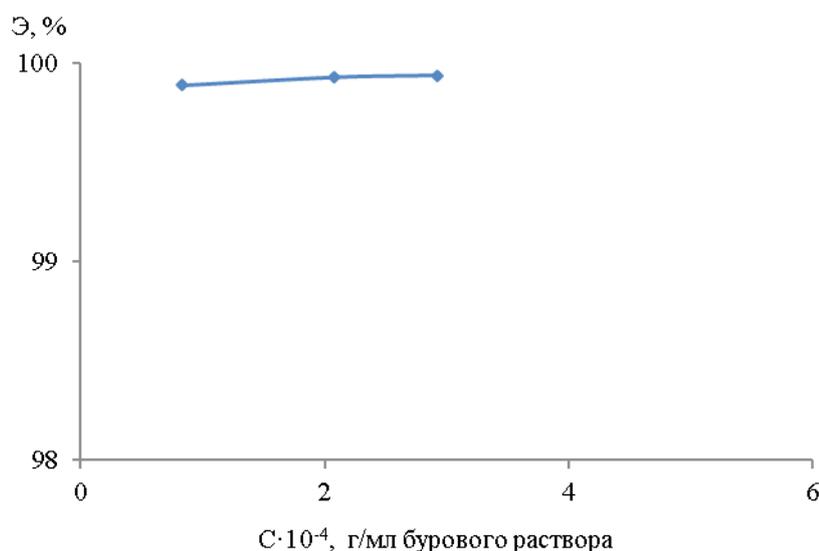


Рис. 2. Зависимость эффективности очистки от концентрации Н-150 при разбавлении системы 1:10

Аналогичный эксперимент проводили для систем с разбавлением бурового раствора 1:20. Из рис. 3 видно, что наибольшая скорость осаждения 3,25 мм/с достигается при концентрации полимера в суспензии, равной $8,3 \cdot 10^{-4}$ г/мл бурового раствора. При увеличении концентрации неионогенного полимера до $16,7 \cdot 10^{-4}$ г/мл бурового раствора скорость седиментации практически не меняется.

Изменение скорости седиментации при введении неионогенного ПАА невелико. Следовательно, этот неионогенный полимер Н-150 нельзя рассматривать в качестве эффективного флокулянта.

Зависимость эффективности очистки коллоидного раствора от частиц дисперсной фазы представлена на рис. 4. Эффективность очистки достигает 99,9%. Как видно из рисунка при увеличении концентрации неионогенного

полимера не меняется эффективность очистки. Дальнейшее увеличение концентрации неионогенного полимера приводит к стабилизации раствора.

Несмотря на высокую эффективность очистки скорость процесса седиментации частиц дисперсной фазы невелика и, следовательно, Н-150 не может рассматриваться, как эффективный флокулянт для данной системы.

Из представленных зависимостей следует, что от концентрации неионогенного полимера эффективность очистки системы практически не зависит.

На основании полученных данных можно предположить, что частицы бентонитовой глины в целом заряжены отрицательно, а макромолекулы неионогенного полимера нейтральны, за счёт сил адсорбции происходит укрупнение частиц. Поэтому неионогенный ПАА можно рассматривать скорее, как коагулянт системы.

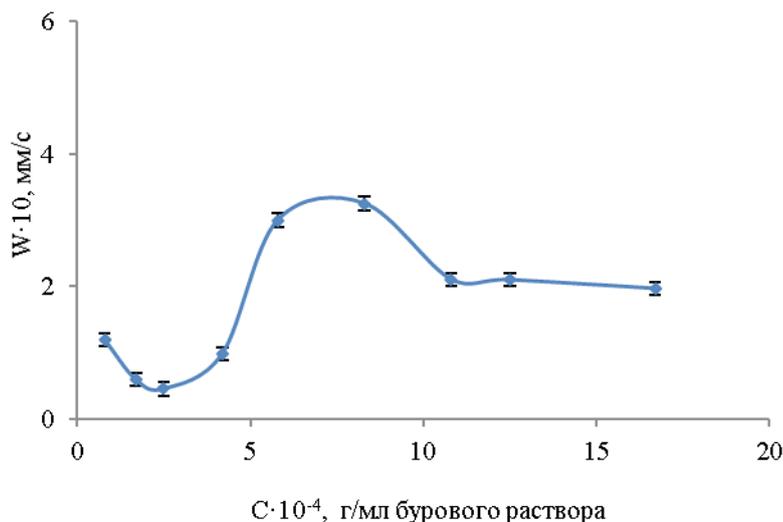


Рис. 3. Зависимость скорости осаждения частиц от концентрации Н-150 при разбавлении системы 1:20

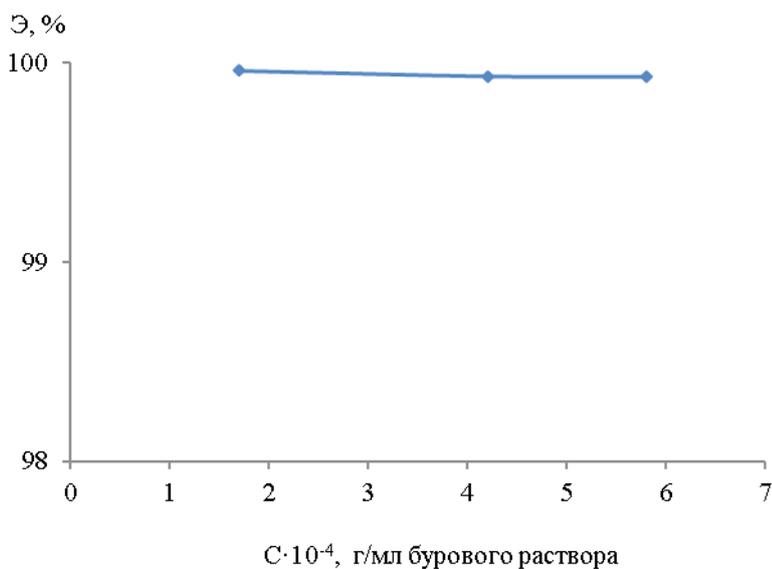


Рис. 4. Зависимость эффективности очистки от концентрации Н-150 при разбавлении системы 1:20

Таким образом, при изучении влияния на дисперсную систему неионогенного полиакриламида следует отметить, что в целом эффективность очистки водно — глинистой суспензии неионогенным полимером Н-150 высока. Однако, скорость седиментации частиц дисперсной фазы

очень мала, что существенно ограничивает его использование в качестве флокулянта. Неионогенный полиакриламид Н-150 можно рассматривать в качестве коагулянта для водной суспензии бентонита.

Литература:

1. Лыков, О. П., Голубев Ю. Д., Мещеряков С. В. Охрана окружающей среды в процессе приготовления и использования буровых растворов. М.: Ноосфера, 2000. 26 с.
2. Вадецкий, Ю. В. Бурение нефтяных и газовых скважин. М.: Академия, 2003. 67 с.
3. Булатов, А. И., Макаренко П. П., Шеметов В. Ю. Охрана окружающей среды в нефтегазовой промышленности. М.: Недра, 1997. 165 с.
4. Ульрих, Е. В., Яковченко М. А., Шевченко Т. В. Осветление водно-глинистых суспензий флокулянтами // Экология и промышленность России. 2007. № 5. с. 16–17.

5. В. А. Мягченков, В. Е. Проскурина. Соплимеры акриламида с функцией флокулянтов: монография/В. А. Мягченков, В. Е. Проскурина. — Казань: Казан. гос. технол. ун — та, 2011. 290 с.
6. Крупин, С. В. Коллоидно-химические основы создания глинистых суспензий для нефтепромыслового дела. Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2010. 411 с.

9. БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Анальгетическая, противомикробная и жаропонижающая активность метиловых эфиров 3-ацил-5-циано-4h-пиран-2-карбоновых кислот

Давыдова Вера Владимировна, лаборант;

Данилова Мария Валерьевна, лаборант;

Марьясов Максим Андреевич, кандидат фармацевтических наук, старший научный сотрудник;

Шевурдов Владимир Петрович, доктор фармацевтических наук, профессор;

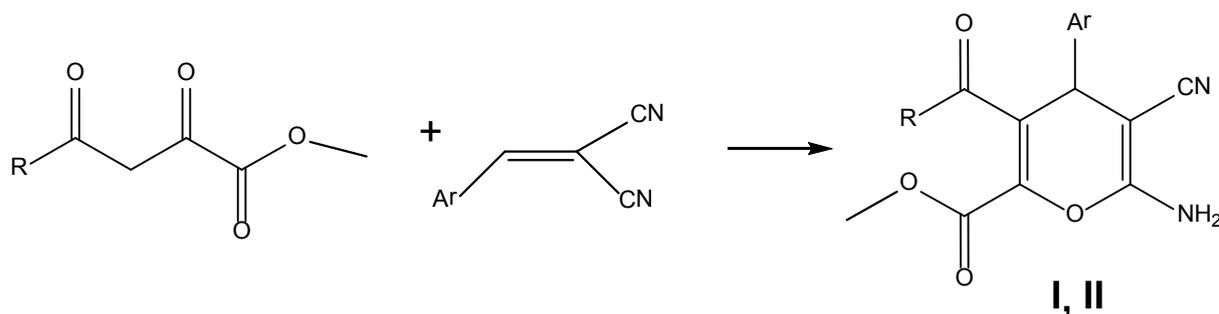
Насакин Олег Евгеньевич, доктор химических наук, профессор

Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова

Нами в рамках проведения работ по гранту РНФ № 15–113–10029 синтезированы цианопроизводные пиранов, а именно метил 3-ацил-6-амино-4-арил-5-циано-4*H*-пиран-2-карбоксилатов [1–3], по реакциям взаимодействия метиловых эфиров 2,4-диоксобутановых

кислот с 2-арилиденмалонитрилами и изучена их биологическая активность.

Полученные соединения I, II представляют собой кристаллические вещества белого цвета, с высокими температурами плавления. Их строение доказано на основании данных ИК, ЯМР-¹H, ¹³C и масс-спектров.



Ar = 3,4,5- (MeO)₃C₆H₂ (I), 4-MeOCOC₆H₄ (II); R = CH₃ (Ia, IIe), 4-MeOC₆H₄ (Ib, IIa), 2-Fu (Ic, IIc), 2-Thienyl (Id, IId), 3,4- (MeO)₂C₆H₃ (IIb), 4-MeC₆H₄ (IIf)

Бактериостатическую активность соединений I, II оценивали по величине минимальной подавляющей концентрации (МПК) в мкг/мл, которая задерживала рост бактериальных культур. МПК для полученных соединений во всех случаях составила 1000 мкг/мл. Для соединения IIa обнаружена высокая анальгетическая активность.

Жаропонижающее действие оценивали по уменьшению гипертермии через 30 мин, 1, 2 и 3 часа после введения исследуемого вещества беспородным белым крысам обоего пола. В качестве препарата сравнения использовали ацетилсалициловую кислоту в дозе 50 мг/кг при в/б введении. Среди изученных соединений соединение IIc показало активность, превысившую действие препарата сравнения.

Влияние на антителогенез для соединений II оценивали по числу антителобразующих клеток (АОК). Вещества исследовали в концентрациях 50 мг/кг. При анализе влияния соединений на количество АОК было обнару-

жено статистически значимое угнетающее влияние на количество АОК в селезёнке мышей у соединений IIa, IIb, IIe и III. Таким образом, данные соединения снижают выраженность антителогенеза и угнетают гуморальный иммунный ответ.

По результатам биологических испытаний можно заключить, что средиметил 3-ацил-6-амино-4-арил-5-циано-4*H*-пиран-2-карбоксилатов возможен поиск биологически активных веществ с анальгетическим, жаропонижающим и иммуносупрессивным действием.

Экспериментальная биологическая часть

Полученные соединения были подвергнуты испытаниям на различные виды биологической активности.

Антимикробную активность определяли методом серийных разведений в жидкой питательной среде исследуемого соединения и изучали активность по отношению к грамотрицательным бактериям — кишечная палочка (*E. Coli* 25922 ATCC) и грамположительным бактериям — золотистый стафилококк (*St. Aureus* 65338P

АТСС) [4]. Вещества растворяли в диметилформамиде в соотношении 1:100 и затем разводили мясоептонным бульоном (МПБ). Рабочий раствор готовили разведением бактериальной культуры с концентрацией 5 млн. микробных клеток в 1 мл, который в количестве 0,1 мл вносили в 2 мл МПБ. В результате бактериальная нагрузка на 1 мл культуральной жидкости составляла 250000 микробных клеток. Результаты опытов оценивали после 18–20 часов выдержки контрольных и опытных образцов в термостате при температуре 36–37°C. Регистрировали наличие роста бактериальных культур или торможения за счет бактериостатического действия соединений. Бактериостатическую активность соединений оценивали по величине минимальной подавляющей концентрации (МПК) в мкг/мл, которая задерживала рост бактериальных культур. МПК для полученных соединений по отношению к обоим штаммам во всех случаях составила 1000 мкг/мл, что свидетельствует об отсутствии выраженной активности.

Анальгетическую активность соединений II изучали на белых мышах массой 16–22 г. методом «горячая пластинка» [5]. Животным вводили исследуемые вещества в дозе 50 мг/кг в 2% растворе крахмальной слизи внутривентриально (в/б). Контрольным мышам вводили эквивалентные количества крахмальной слизи. Время развития оборонительного рефлекса (отдергивания лапок) оценивали через 1 час после введения веществ. Регистрировали время с момента помещения животного на горячую поверхность (температура 50°C) до появления поведенческого ответа мыши — отдергивания задней лапы [4] (табл.). Статистическую обработку эксперимента проводили с использованием критерия Стьюдента. Эффект считали достоверным при $p < 0,05$. Наиболее активным оказалось соединение IIa, что частично можно объяснить лучшей растворимостью данного соединения и, вероятно, более высокой биологической доступностью.

Исследования жаропонижающей активности проводили на беспородных белых крысах обоего пола, массой 220–280 грамм, лихорадочную реакцию вызывали внутримышечным введением пирогенала в дозе 400 мг/кг. Ректальную температуру измеряли цифровым электротермометром OMRON Eco Temp (MC-203-E) до введения пирогенала (исходная температура) и через 3 часа после него (разница этих измерений представляет собой оцениваемую гипертермическую реакцию). Исследуемые вещества вводили в/б в дозе 50 мг/кг через 3 часа после введения пирогенала, т.е. на пике гипертермии. Жаропонижающее действие оценивали по уменьшению гипертермии через 30 мин, 1, 2 и 3 часа после введения исследуемого вещества. В качестве препарата сравнения использовали ацетилсалициловую кислоту в дозе 50 мг/кг при в/б введении (табл.). Среди изученных соединений только соединение IIc показало активность, превысившую действие препарата сравнения.

Влияние на антителогенез для соединений II оценивали по числу антителообразующих клеток (АОК). Вещества исследовали в концентрациях 50 мг/кг. Вещества суспендировали в 2% крахмальной слизи и вводили мышам в/б. В качестве контроля вводили 2% крахмальную слизь. Через 1 час животных всех групп иммунизировали эритроцитами барана в концентрации 10^8 кл/0,2 мл в/б. На 5-е сутки животных выводили из эксперимента путем декапитации под эфирным наркозом.

Селезенку помещали в заранее приготовленную полную питательную среду 199 с добавлением 10 мМ HEPES («Sigma»), 2 мМ L-глутамин («Sigma»). Затем орган осторожно гомогенизировали в стеклянном или пластиковом гомогенизаторе одним-двумя вертикальными движениями пестика. Полученную клеточную суспензию фильтровали через два слоя капроновой сетки. Подсчет клеточности каждой селезенки проводили в 25 маленьких квадратах камеры Горяева.

Для изучения интенсивности гуморального ответа на эритроциты барана использовали метод локального гемолиза в геле агарозы [6]. Готовили 0,75% золь агарозы марки Б (Олайнский завод химреактивов) на растворе Хенкса, разливали его в пробирки по 2,5 мл и охлаждали до 47°C в ультротермостате. Затем в пробирку вносили рабочий объем клеток (рассчитывался в предварительных опытах таким образом, чтобы количество образующихся зон гемолиза колебалось от 50 до 500 на чашку; этот объем был разным для различных клеточных суспензий) и 0,025 мл эритроцитов барана (концентрация эритроцитов при этом колебалась от 50 до 100 млн в 1 мл геля). Смесь быстро перемешивали и вносили по 2,5 мл на предварительно подогретые до 40°C чашки Петри. После застывания геля агарозы чашки инкубировали при 37°C в течение 1 часа. Затем добавляли 2,5 мл комплемента (производство НПО «Биомед», ампула лиофилизированного комплемента разводилась в 5 мл среды 199). Через 1 час инкубации при 37°C комплемент сливали. Число зон гемолиза, каждая из которых соответствует одной IgM-АОК, подсчитывали при боковом освещении. Результаты, учитывая log-нормальное распределение данных выражали в виде \log_{10} АОК на весь орган [7] (табл.).

При анализе влияния соединений на количество антителообразующих клеток было обнаружено статистически значимое угнетающее влияние на количество антителообразующих клеток в селезенке мышей у соединений IIa, IIb, IIe и IIi. Таким образом, данные соединения снижают выраженность антителогенеза и угнетают гуморальный иммунный ответ.

По результатам биологических испытаний можно заключить, что среди метил 3-ацил-6-амино-4-арил-5-циано-4H-пиран-2-карбоксилатов возможен поиск биологически активных веществ с аналгетическим, жаропонижающим и иммуносупрессивным действием.

Таблица 1

Биологическая активность исследуемых соединений

Соединение	Анальгетическая активность	Влияние на анти-телогенез	Жаропонижающая активность					
			Отдергивание лапы, сек	Число антите-лообразующих клеток в селезёнке (млн/орг)	Изменение температуры (°С) под влиянием изучаемых веществ			
					0,5 ч	1 ч	2 ч	3 ч
Контроль	14	56098,72	39,3±0,21 (+0,6)	39,4±0,19 (+0,7)	39,5±0,39 (+0,8)	39,4±0,32 (+0,7)		
IIa	19	14153,28*	37,4±0,72 (-0,5) P > 0,05	37,6±0,75 (+0,2) P > 0,05	38,6±0,53 (+1,2) P > 0,05	39,2±0,28 (+1,7) P < 0,05		
IIb	14,5	9350*	37,4±0,58 (-0,2) P > 0,05	37,7±0,28 (+0,2) P > 0,05	38,3±0,61 (+0,7) P > 0,05	38,8±0,49 (+1,2) P < 0,05		
IIc	14	33349,33	37,6±0,06 (-0,5) * P > 0,05	37,7±0,12 (-0,4) * P > 0,05	37,8±0,11 (-0,3) * P > 0,05	38,1±0,06 (0) * P > 0,05		
IId	13,75	34619,4	37,1±0,35 (-0,3) P > 0,05	37,2±0,35 (-0,2) P > 0,05	38,2±0,32 (+0,8) P > 0,05	38,4±0,15 (+1,0) P > 0,05		
IIe	15	12783,2*	37,0±0,10 (-0,5) P > 0,05	37,2±0,21 (-0,3) P < 0,05	37,7±0,05 (+0,2) P > 0,05	38,3±0,50 (+0,8) P > 0,05		
IIf	14,75	10860,53*	37,2±0,20 (-0,4) P < 0,05	37,6±0,38 (0) P < 0,05	38,1±0,38 (+0,5) P < 0,05	38,6±0,38 (+1,0) P > 0,05		
Метамизол натрия (93 мг/кг)	16	-	-	-	-	-		
Ацетилсалициловая к-та	-	-	37,6±0,32 (-0,2) P < 0,01	37,7±0,57 (-0,1) P > 0,05	38,3±0,80 (+0,5) P > 0,05	38,6±0,15 (+0,8) P > 0,05		

*Соединения с выраженной активностью

Литература:

1. В. П. Шевердов, А. Ю. Андреев, О. В. Ершов и др., Химия гетероцикл. соед., № 7, 1073–1082 (2012).
2. В. П. Шевердов, А. Ю. Андреев, О. Е. Насакин, В. Л. Гейн, Химико-фармацевтический журнал, 48, № 6, 25 – 28 (2014).
3. Шевердов, В. П., Насакин О. Е., Андреев А. Ю., Гейн В. Л., Тафеенко В. А. Журнал органической химии, 47, вып. 7, 1097–1098 (2011).
4. Р. У. Хабриев (ред.) Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ, Медицина, Москва, (2005).
5. А. Н. Миронов (ред.) Руководство по проведению клинических исследований лекарственных средств. Часть первая, Гриф и К, Москва, (2012).
6. N. K. Jerne and A. A. Nordin, Science, 140, 405–408 (1963).
7. В. П. Лозовой, В. В. Губарев, Е. Н. Наумова, Т. В. Елисеева, Иммунология, № 2, 50–53 (1989).

Цитостатики на основе цианосодержащих гетероциклов

Давыдова Вера Владимировна, лаборант;

Данилова Мария Валерьевна, лаборант;

Марьясов Максим Андреевич, кандидат фармацевтических наук, старший научный сотрудник;

Шевурдов Владимир Петрович, доктор фармацевтических наук, профессор;

Насакин Олег Евгеньевич, доктор химических наук, профессор

Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова

Рак остается одной из наиболее серьезных заболеваний человечества. Онкологические заболевания являются одной из основных причин смерти во всем мире. По прогнозам, число случаев смерти от онкологических заболеваний в мире будет продолжать расти и в 2030 году достигнет 12 миллионов случаев смерти. В связи с этим, синтез новых соединений и создание на их основе противоопухолевых препаратов, обладающих улучшенными фармакокинетическими свойствами, является актуальной задачей.

Несмотря на появление новых противоопухолевых лекарств, их клиническая эффективность недостаточна, а спектр онкологических заболеваний, чувствительных к химиотерапии, ограничен. В связи с этим не теряет актуальности вопрос поиска новых химических соединений с противоопухолевыми свойствами как основы для последующей разработки более эффективных лекарств. Основными критериями для отбора новых соединений являются: уникальность химической структуры, новый механизм действия, избирательная цитотоксичность, высокая противоопухолевая активность *in vivo*, доступность для производства.

Наземные растения были использованы в качестве лекарственных средств в Египте, Китае, Индии и Греции с древнейших времен и большое количество современных препаратов, разработано с ними в наше время. Первые письменные упоминания о целебных возможностях использования растений появились примерно в 2600 г. до н. э. у шумеров и Аккадцев (Самуэльсон, 1999). В «Папирусе Эберса», самым известным египетским фармацевтическим справочнике, в котором зафиксировано более 700 препаратов, представляет собой историю египетской медицины датированный около 1500 г. до н. э.

Определенное место в этих рецептурах занимали растения, содержащие цианогенные гликозиды. Цианогенные гликозиды — это группа нитрилсодержащих растительных вторичных соединений, которые выделяют цианид (цианогенез) после их ферментативного расщепления. Хотя есть много природных источников цианида, в том числе растения, бактерии и грибы. Цианогенные гликозиды были зарегистрированы в более чем 2650 видах высших растений, распределенных среди 130 семейств. Самым известным цианогенным гликозидом является амигдалин. Он был впервые выделен в 1830 году

французскими химиками и использовался в качестве противоракового средства в России уже в 1845 г. Первое использование амигдалина в Соединенных Штатах для лечения рака произошло в начале 1920-х годов.

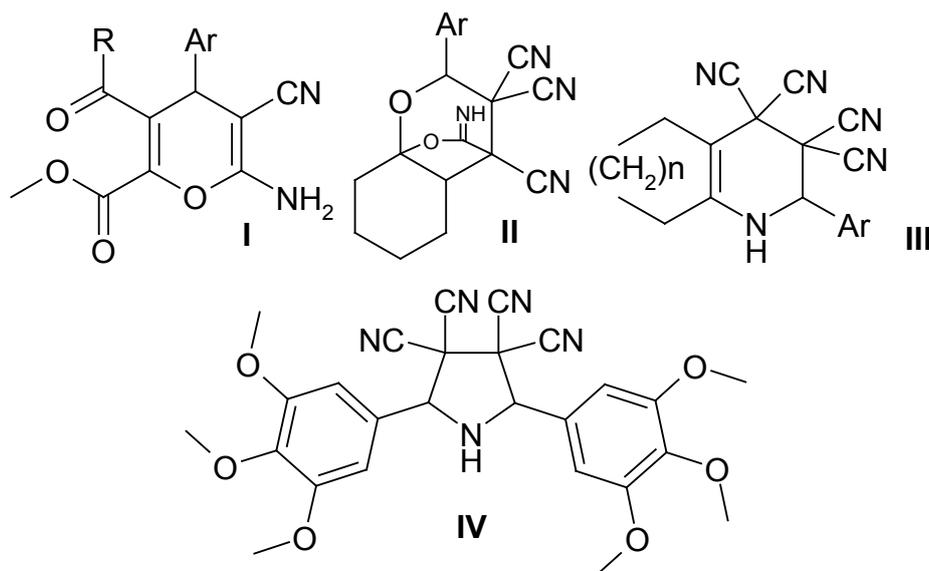
Выделение алкалоидов барвинка — винбластина и винкристина представила новую эру использования растительных материалов. Эти алкалоиды содержат гидроксильные, метоксильные, метоксикарбонильные функциональные группы. Представляются актуальными также работы по синтезу и исследованию свойств куркумина, колхицина и производных, содержащих эти фрагменты. Ранее было установлено, что синтезированные нами полицианозамещенные карбо- и гетероциклы обладают противоопухолевыми свойствами.

Обзор литературы позволяет прогнозировать высокую противоопухолевую активность соединений, содержащих гидроксильные, метоксильные, метоксикарбонильные и циано-группы. Для их синтеза мы использовали тетрацианоэтилен, малонитрил, метил 2,4-диоксобутаноаты, альдегиды.

Метил-6-амино-3-ацил-4-арил-5-циано-4*H*-пирран-2-карбоксилаты **I** получены реакциями 2-арилиденмалонитрилов с метил 2,4-диоксобутаноатами. Синтез 9-арил-12-имино-10,11-диоксатрицикло [5.3.2.0^{1,6}] додекан-7,8,8-трикарбонитрилов **II** осуществлен из тетрацианоэтилированного аддукта циклогексанона и альдегидов по известной методике. Реакциями тетрацианоэтилированных аддуктов циклогексанона и циклогептанона с гидробензамидами получены 1,2-дигидропиридин-3,3,4,4-тетракарбонитрилы **III**.

2,5-Бис-(3,4,5-триметоксифенил) пирролидин-3,3,4,4-тетракарбонитрил **IV** получен путем взаимодействия 1,1,2,2-тетрацианоэтана с *N,N*-бис(4-метоксифенил) — 1-(4-метоксифенил) метандиамином.

Антипролиферативная активность цианозамещенных соединений **I–IV** исследована в Национальном институте рака (США). Для исследований использовали модель *in vitro*, позволяющую стандартизовать условия эксперимента для повторяющихся серий. Исследования проведены на 60 клеточных линиях, полученных из опухолей легких, толстой кишки, мозга, яичников, почек, предстательной железы, молочной железы, а также лейкемии и меланомы человека. Обнаружено, что из исследованных на противоопухолевую активность веществ 2-(4-метокси-



I: Ar = 3,4,5- (MeO)₃C₆H₂ (a, b, c), 4-MeOCC₆H₄ (d), 2-F-6-ClC₆H₃ (e); R = Me (a), 2-Fu (b), 3,4- (MeO)₂C₆H₃ (c), 4-BrC₆H₄ (d), 3,4- (MeO)₂C₆H₃ (e).

II: Ar = 3,4,5- (MeO)₃C₆H₂ (a), 3-MeO-4-HOC₆H₃ (b), 4-MeOCC₆H₄ (c), 4- (CH₃)₂NC₆H₄ (d).

III: n = 2 (a, b), 3 (c); Ar = 4-MeOC₆H₄ (a), 2-Thienyl (b, c).

фенил) — 1,2,5,6,7,8-тетрагидрохинолин-3,3,4,4-тетракарбонитрилы IIIa, b является наиболее перспективным для дальнейших исследований (таблица 1). При концен-

трации 10⁻⁵ М это соединение оказывает значительное ингибирование роста опухолевых клеток. Получены следующие результаты:

Таблица 1

Результаты исследования антипролиферативной активности соединений при концентрации 10⁻⁵М*

Соединение	Культура клеток/ ингибирование, %								
	лейкоза	рака легких	рака толстой кишки	рака мозга	Меланомы	рака яичников	рака почек	рака простаты	рака молочной железы
Ia	-	NCI-H522/ 14.19	-	SNB-75/ 14.9	SK-MEL-2/ 11.36	-	-	-	-
Ib	-	-	-	SNB-75/ 19.3	-	-	CAKI-1/ 13.0 UO-31/ 11.3	-	-
Ic	-	A549/ ATCC/ 12.65 HOP-92/ 11.8 NCI-H522/ 19.07	-	-	-	-	UO-31/ 11.2	-	-
Id	-	A549/ ATCC/ 14.74 NCI-H522/ 17.93	-	-	UACC-257/ 12.06	-	TK-10/ 15.9 UO-31/ 14.4	-	-
Ie	-	NCI-H23/ 12.23 NCI-H522/ 16.33	-	SNB-75/ 11.0	-	-	A49/ 14.4	-	-
IIa	SR/ 37.09	NCI-226/ 13.24	-	SNB-75/ 18.6	UACC-62/ 15.50	-	UO-31/ 14.8	-	MDA-MB-231/ ATCC/ 11.24 MDA-MB-468/ 22.50

IIb	SR/ 25.02	NCI-H226/ 13.54 NCI-H522/ 12.05	-	SNB-75/ 11.3	-	-	UO-31/ 18.3	-	MDA-MB-468/ 18.21
IIc	SR/ 13.45	NCI-H522/ 13.91	-	-	LOX IMVI/ 13.74 UACC-257/ 11.36 UACC-62/ 12.21	-	-	-	MCF7/ 15.43 MDA-MB-468/ 15.38
IIд	SR/ 13.12	A549/ ATCC/ 10.02 NCI-H522/ 13.76	-	-	UACC-257/ 17.73	-	-	-	MCF7/ 10.93
IIIa	CCRF-CEM/ 92.62 HL-60 (TB)/ 58.67 K-562/ 87.50 MOLT-4/ 90.71 RPMI-8226 / 20.10 SR/ 98.88	EKVX/ 11.77 NCI-H522/ 76.19	COLO 205/ 88.21 HCT-116/ 21.25 HCT-15/ 34.07 HT29 / 20.07 SW-620/ 51.84	SNB-19/ 11.5 SNB-75/ 11.4	MALME-3M/ 28.35 UACC-62/ 24.58	OVCAR-3/ 57.04	786-0/ 11.9 ACHN/ 62.87 CAKI-1/ 21.97 SN1C/ 11.30 TK-10/ 20.31 UO-31/ 24.25	-	MCF7/ 50.13 MDA-MB-231/ ATCC/ 29.88 T47D/ 50.80 MDA-MB-468 / 42.05
IIIb	CCRF-CEM / 53.73 HL-60 (TB) / 39.35 K-562 / 34.90 MOLT-4 / 54.37 SR/ 86.42	A549/ ATCC / 11.53 EKVX / 11.70 NCI-H522 / 64.27	COLO 205 / 35.53 HCT-116 / 15.04 HCT-15 / 25.11 SW-620 / 48.60	-	LOX IMVI / 12.54 UACC-257 / 15.26 UACC-62/ 12.12	OVCAR-3/ 40.54	ACHN / 62.25 CAKI-1/ 10.78 TK-10/ 15.32 UO-31/ 37.90	-	MCF7/ 21.74 T47D/ 31.00 MDA-MB-468/ 17.79
IIIc	-	NCI-H522/ 10.63	HCT-116/ 11.45	SNB-75/ 44.6	-	-	UO-31/ 19.09	PC-3/ 10.58	MCF7/ 15.19 HS 578T/ 10.05 MDA-MB-468/ 19.84
IV	HL-60 (TB)/ 10.61	-	-	SNB-76/ 19.3	SK-MEL-5/ 10.47	-	UO-31/ 16.25	-	HS 578T/ 10.84
бусульфан	-	-	-	-	M14/ 18.80	-	-	-	-
цисплатин	-	HOP-92/ 35.80 NCI-H522/ 28.40	-	SNB-75/ 13.90	MALME-3M/ 15.80 SK-MEL-2/ 12.60	IGROV1/ 26.90	CAKI-1/ 17.40 UO-31 / 18.80	DU-145/ 19.90	BT-549/ 10.90

*указаны результаты при ингибировании роста >10%

Результаты исследований показывают, что 2-R-1,2,5.6,7,8-тетрагидрохинолин-3,3,4,4-тетракарбонитрилы IIIa, b наиболее активны по отношению к лейкемии, они ингибируют рост всех известных клеточных линий. Таким образом, 2-(4-метоксифенил) — 1,2,5.6,7,8-тетрагидрохинолин-3,3,4,4-тетракарбонитрил при концентрации 10^{-5} М намного более активен

по сравнению с известными противоопухолевыми препаратами, такими как бусульфан и цисплатин. Среднее значение ингибирования клеточных линий лейкемии составляет 59.31%, а максимальное 98.88%.

Полученные результаты подтверждают нашу гипотезу о том, что этил-1,1,2-тетракарбонитрильный фрагмент в циклических соединениях является фармакофором.

Научное издание

СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЯ: УСПЕХИ И ДОСТИЖЕНИЯ

II Международная научная конференция

Чита, 2016 г.

Сборник статей

Материалы печатаются в авторской редакции

Дизайн обложки: *Е.А. Шишков*

Верстка: *П.Я. Бурьянов*

Издательство «Молодой ученый»

Подписано в печать 24.04.2016. Формат 60x90 1/8.

Гарнитура «Литературная». Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 6,61. Уч.-изд. л. 4,47. Тираж 300 экз.

Отпечатано в типографии издательства «Молодой ученый»

420029, г. Казань, ул. Академика Кирпичникова, д. 25.