

Научный журнал

Основан в 2003 г.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций
(Свидетельство ПИ № ФС 77-61027 от 5 марта 2015 г.)

Учредитель

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Редакционная коллегия серии:

д-р хим. наук П.М. Пахомов (главный редактор),
чл.-кор. РАН, д-р физ.-мат. наук Л.А. Грибов,
чл.-кор. РАН, д-р хим. наук А.Н. Озерин, чл.-кор. РАН, д-р хим. наук А.А. Ярославов,
д-р хим. наук Е.В. Черникова, д-р физ.-мат. наук С.В. Бронников,
д-р хим. наук Л.И. Ворончихина, д-р хим. наук В.М. Никольский,
д-р хим. наук В.Г. Алексеев (ответственный секретарь),
д-р физ.-мат. наук П.Г. Халатур, канд. хим. наук А.С. Павлов,
канд. хим. наук С.С. Рясенский (декан химико-технологического ф-та),
канд. хим. наук М.А. Феофанова

Журнал «Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия» включён
в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий
(решение Президиума Высшей аттестационной комиссии Минобрнауки России
от 25 мая 2012 года № 22/49)

Адрес редакции:

Россия, 170002, Тверь, Садовый пер., д. 35, к. 408
Тел.: (4822) 58-85-72

*Все права защищены. Никакая часть этого издания не может быть
репродуцирована без письменного разрешения издателя*

VESTNIK TVGU

Seriya: Khimiya

No.4, 2017

Scientific Journal

Founded in 2003

Registered by the Federal Service for Supervision in the Sphere of Telecom,
Information Technologies and Mass Communications
PI № ФС 77-61027 from March 5, 2015

Translated Title

Herald of Tver State University. Series: Chemistry

Founder

FEDERAL STATE BUDGET EDUCATIONAL INSTITUTION
OF HIGHER EDUCATION «TVER STATE UNIVERSITY»

Editorial Board of the Series:

Dr. of Sciences, Prof. P.M. Pakhomov (editor-in-chief),
Corresponding Member of RAS, Dr. of Sciences, Prof. L.A. Gribov,
Corresponding Member of RAS, Dr. of Sciences, A.N. Ozerin,
Corresponding Member of RAS, Dr. of Sciences, A.A. Yaroslavov,
Dr. of Sciences, Prof. E.V. Chernikova, Dr. of Sciences, Prof. S.V. Bronnikov,
Dr. of Sciences, Prof. L.I. Voronchihina, Dr. of Sciences, Prof. V.M. Nikolskiy,
Dr. of Sciences, prof. V.G. Alekseev (executive secretary),
Dr. of Sciences, Prof. P.G. Khalatur, Candidate of Sciences A.S. Pavlov,
Candidate of Sciences S.S. Ryasensky, Candidate of Sciences M.A. Feofanova

Editorial Office:

Russia, 170002, Tver, 35 Sadovy pereulok,
Phone: (4822) 58-85-72

*All rights reserved. No part of this publication may be reproduced without the written
permission of the publisher.*

© Tver State University, 2017

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Степнова А.Ф., Казиев Г.З., Нгуен Ван Банг, Хрусталеv В.Н., 7
Перминова В.А., Holguin Quinones S. Синтез и исследование
кристаллической структуры кислого гидратированного
комплекса додекавольфрамосиликата с натрий-
капролактамовыми фрагментами состава
(H₃O)₄[Na₆(C₆H₁₀NO)₆][SiW₁₂O₄₀]
- Ерицяи М.Л., Зулумян Н.О., Мирзаханян А.В., Саканян С.С., 14
Исаакян А.Р. Хелатные комплексы на основе мелема и металлов
переменной валентности

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Дрынина А.П., Алексеев В.Г. Экспериментальное и 21
теоретическое исследование кислотно-основных равновесий в
растворе цефуроксима
- Христоева Н.П., Смирнова Т.И. Сравнительный анализ образцов 26
чая и его заменителей на содержание рутина
- Кучеренко М.А., Виноградова М.Г. Анализ химического состава 30
листьев *Convallaria Majalis L.* в фитоценозах с различной
антропогенной нагрузкой с использованием метода Фурье-ИК-
спектроскопии

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Журавлев О.Е., Кротова Н.И., Ворончихина Л.И. Синтез 36
тетрафторборатов и гексафторфосфатов 1-бутил-3-метил-
имидазолия и изучение их поведения в растворах

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Максимова О.Г. Влияние потенциала Леннарда–Джонса на 45
ориентационный порядок в полимерных системах
- Филатова А.Е., Тямина И.Ю., Сидоров А.И., Быков А.В., 52
Матвеева В.Г., Сульман Э.М., Григорьев М.Е. Физико-
химические свойства Ru катализаторов на основе сверхсшитого
полистирола
- Молчанов В.П., Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г., Хуснутдинова 58
К.М. Анализ кинетики ферментативных процессов био-
каталитического синтеза аминокислот в ходе биоконверсии
органического сырья

Молчанов В.П., Сульман М.Г., Шиманская Е.И., Косивцов Ю.Ю. Исследование и оптимизация ресурсосберегающих способов биоконверсии торфонавозных смесей и отходов пищевой промышленности	65
Виноградова М.Г. Графические зависимости в изучении корреляций структура–свойство тиоспиртов	73
Крылов П.Н., Виноградова М.Г. Энергии разрыва связей в альдегидах. численные расчёты и основные закономерности	79
Журавлев О.Е., Кротова Н.И., Ворончихина Л.И. Исследование электропроводности растворов пиридиниевых ионных жидкостей	85
Богословский А.В., Кожевников И.С., Стасьева Л.А., Алтунина Л.К. Определение точки гелеобразования полимерсодержащих составов вибрационным методом	91
Михайличенко Т.В., Калинина Л.А., Кошелева Е.В., Пентин М.А., Андреев М.В., Ушакова Ю.Н. Электрохимический метод исследования термодинамических свойств нестехиометрических сульфидов кадмия и серебра	102
Теленкова О.Г., Фаращук Н.Ф., Маркова Е.О. Использование dilatометрического метода для определения структурного состояния воды и числа гидратации ионов	113
Хилько С.Л., Семенова Р.Г., Макарова Р.А. Кинетика реакции конденсации бензоилхлорида и солей гуминовых кислот в условиях инверсионного трансфазного катализа	120
Крылов А.А., Рясенский С.С. Электрохимический отклик полианилинового актуатора, допированного различными неорганическими анионами	130
Овчинников М.М., Лагусева В.С., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Одностадийный метод желирования L-цистеин-серебряных растворов	135

МЕДИЦИНСКАЯ ХИМИЯ

Макаров П.В., Асеев А.В., Макаров В.К. Изменение фосфолипидного состава сыворотки крови у больных ко-инфекцией туберкулёз/ВИЧ под влиянием антиретровирусной терапии	146
--	-----

ПЕРСОНАЛИИ

Левина А.С., Журавлев О.Е., Ворончихина Л.И. К 150-летию В.Н. Ипатьева – русского химика-органика, основоположника каталитического органического синтеза	154
--	-----

CONTENT

INORGANIC CHEMISTRY

- Stepnova A.F., Kaziev G.Z., Nguyen B.V., Khrustalev V.N., 7
Holguin Quinones S., Perminova V.A. Synthesis and investigation of
crystal structure of hydrated complex of dodecatungstosilicate with
sodium and caprolactam fragments composition
(H₃O)₄[Na₆(C₆H₁₀NO)₆][SiW₁₂O₄₀]
- Yeritsyan M.L., Zulumyan N.H., Mirzakhanyan A.V., Sakanyan 14
S.S., Isahakyan A.R. Chelate complexes based on melem and metals
having variable valence

ANALYTICAL CHEMISTRY

- Drynina A.P., Alekseev V.G. Experimental and theoretical study of 21
acid-base equilibria in solution of cefuroxime
- Khristoeva N.P., Smirnova T.I. The comparative analysis of samples 26
of tea and its substitutes on contents the rutin
- Kucherenko M.A., Vinogradova M.G. Analysis of chemical 30
composition of leaves *Convallaria Majalis L.* in phytocenoses with
various anthropogeneous load using the method of IR Fourier
spectroscopy

ORGANIC CHEMISTRY

- Zhuravlev O.E., Krotova N.I., Voronchikhina L.I. Synthesis of 36
tetrafluoroborates and hexafluorophosphates of 1-butyl-3-methyl-
imidazolium and study of their behavior in solutions

PHYSICAL CHEMISTRY

- Maksimova O.G. Influence of Lennard–Jones potential on the 45
orientational order of polymer systems
- Filatova A.E., Tiamina I.Yu., Sidorov A.I., Bykov A.V., Matveeva 52
V.G., Sulman E.M., Grigoriev M.E. Physicochemical properties of
Ru catalysts on the basis of hypercrosslinked polystyrene
- Molchanov V.P., Kosivtsov Yu.Yu., Sulman M.G., Husnutdinova 58
K.M. Kinetic analysis of the enzymatic biocatalytic processes for the
synthesis of amino acids in the course of bioconversion of organic
raw materials

Molchanov V.P., Sulman M.G., Shimanskaya E.I., Kosivtsov Yu.Yu. Study and optimization of resource-saving bioconversion methods of peat-manure mixtures and wastes of food industry	65
Vinogradova M.G. The graphic dependences in the study of correlations structure – property of thioalcohols	73
Krylov P.N., Vinogradova M.G. Bond dissociation energies in aldehydes. numerical calculations and main regularities	79
Zhuravlev O.E., Krotova N.I., Voronchikhina L.I. Investigation of conductivity of solutions of pyridinium ionic liquids	85
Bogoslovsky A.V., Kozhevnikov I.S., Stasieva L.A., Altunina L.K. Determining the point of gelation of polymer-containing compositions of the vibrational method	91
Mikhailichenko T.V., Kalinina L.A., Kosheleva E.V., Pentin M.A., Andreev M.V., Ushakova Yu.N. The electrochemical method for research the thermodynamic properties of nonstoichiometric sulfides of cadmium and silver	102
Telenkova O.G., Farashchuk N.F., Markova E.O. Use of the dilatometric method for the determination of the structural state of water and the number of ion hydration	113
Khil'ko S.L, Semenova R.G, Makarova R.A Kinetics of condensation reaction of benzoyl chloride and salts of humic acids under conditions of inverse phase transfer catalysis	120
Krylov A.A., Ryasensky S.S. Electrochemical response of a polyaniline actuator doped with various inorganic anions	130
Ovchinnikov M.M., Laguseva V.S., Khizhnyak S.D., Pakhomov P.M. One-stage gelation of L-cysteine-silver solutions	135

MEDICAL CHEMISTRY

Makarov P.V., Aseev A.V., Makarov V.K. Influence of antiretroviral therapy on blood phospholipids spectrum for patients with HIV-infection and tuberculosis	146
---	-----

PERSONNEL

Levina A.S., Zhuravlev O.E., Voronchikhina L.I. To the anniversary of V.N Ipatiev – a russian organic chemist, the founder of catalytic organic synthesis	154
---	-----

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.97.42

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КИСЛОГО ГИДРАТИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА ДОДЕКАВОЛЬФРАМОСИЛИКАТА С НАТРИЙКАПРОЛАКТАМОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ СОСТАВА $(\text{H}_3\text{O})_4[\text{Na}_6(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO})_6][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$

А.Ф. Степнова¹, Г.З. Казиев¹, Нгуен Ван Банг¹, В.Н. Хрусталев²,
В.А. Перминова¹, S. Holguin Quinones³,

¹Московский педагогический государственный университет, г. Москва

²Российский университет дружбы народов, г. Москва

³Universidad Autonoma Metropolitana (Azcapotzalco), México

Синтезирован и исследован методом РСА кислый гидратированный комплекс додекавольфрамосиликата с шестью натрийкапролактовыми фрагментами $(\text{H}_3\text{O})_4[\text{Na}_6(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO})_6][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$. Кристаллы моноклинные, пр. гр. P21/n; параметры элементарной ячейки: $a = 13.744(2)$, $b = 11.0726(19)$, $c = 23.464(4)$ Å, $\alpha = 90$, $\beta = 90,202(3)$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3570,7(11)$ Å³, $\rho_{\text{выч}} = 4.100$ мг/м³, $Z = 2$.

Ключевые слова: полиметаллаты, гетерополисоединения, ГПА, рентгеноструктурный анализ, поливольфраматы.

Гетерополисоединения (ГПС) представляют собой уникальный класс анионных металл-кислородных кластеров, состоящих из связанных между собой фрагментов $(\text{MO})_x$, в которых М – атомы переходных металлов, находящиеся в высших степенях окисления [1–3]. Островной характер структуры, высокая симметрия изолированных многоатомных гетерополианионов (ГПА), большая поверхность при относительно небольшом отрицательном заряде приводят к уникальным физико-химическим свойствам ГПС, находящих широкое применение в промышленности при производстве различных материалов, в медицине в качестве противоопухолевых препаратов, а также в гомогенном и гетерогенном катализе [4–6]. Одним из самых распространенных структурных видов ГПС является структура Кеггина [7], имеющая общую формулу ГПА $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ и состоящая из 12 металл-кислородных октаэдров, объединенных вокруг четырехкоординированного центрального атома-комплексобразователя. Синтезировано огромное количество соединений данного типа, структура которых подробно изучена и описана [8; 9]. Настоящая работа посвящена синтезу и изучению структуры кислого гидратированного комплекса додекавольфрамосиликата с шестью

натрийкапролактовыми фрагментами состава $(\text{H}_3\text{O})_4[\text{Na}_6(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO})_6][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ (I), обладающего схожей с ГПА ряда Кеггина формулой, однако имеющего свои структурные особенности.

Экспериментальная часть

Синтез соединения I проводили при 75–80 °С при постоянном перемешивании в течение 5 ч. К горячему раствору натриевой соли кремневольфрамовой кислоты, полученной путем сливания растворов указанной кислоты и хлорида натрия, добавляли раствор капролактама в соотношении капролактама: ГПС 6:1. Химический состав соединения I установили масс-спектральным методом (табл. 1).

Таблица 1
Химический состав соединения $(\text{H}_3\text{O})_4\text{Na}_6(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO})_6[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$

	C	N	Na	O	Si	W	H	H ₃ O
Найдено, %	11,48	2,23	3,67	19,56	0,74	58,7	1,6	2,02
Вычислено, %	11,39	2,17	3,71	19,43	0,78	60,1	0,35	2,07

Результаты и их обсуждение

Параметры элементарной ячейки и интенсивности отражений измерены на автоматическом трехкружном дифрактометре Bruker SMART APEX-II CCD ($\lambda\text{MoK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, φ - and ω -сканирование). Учет поглощения рентгеновского излучения проведен полуэмпирическим методом с помощью программы SADABS ($T_{\text{мин}} = 0,066$; $T_{\text{макс}} = 0,077$) [10]. Основные экспериментальные и кристаллоструктурные данные и параметры уточнения соединения I представлены в табл. 2. Структура определена прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов по F2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода катионов оксония выявлены объективно в разностных Фурье-синтезах и включены в уточнение с фиксированными позиционными параметрами (модель «наездника») и изотропными параметрами смещения ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{экв}}(\text{N},\text{O})$). Положения атомов водорода бензольных циклов рассчитаны геометрически и включены в уточнение с фиксированными позиционными параметрами (модель «наездника») и изотропными параметрами смещения ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экв}}(\text{C})$). Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL [11]. Таблицы координат атомов, длин связей, валентных и торсионных углов и анизотропных параметров смещения атомов для соединения I депонированы в Кембриджском банке структурных данных, номер депонирования – CCDC 1529682. Соединение I состоит из ГПА $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, шести депротонированных капролактоамовых аниона, шести катионов натрия и четырех катионов оксония (рис. 1).

Таблица 2

Кристаллографические данные структуры I

Брутто-формула	$C_{36}H_{72}N_6Na_6O_{50}SiW_{12}$
T, K	100(2)
Молекулярный вес, г/моль	3761,22
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/n$
$a, \text{Å}$	13.744(2)
$b, \text{Å}$	11.0726(19)
$c, \text{Å}$	$c = 23.464(4)$
$\alpha, \text{град.}$	90
$\beta, \text{град.}$	90.202(3)
$\gamma, \text{град.}$	90
$V, \text{Å}^3$	3570.7(11)
$\rho_{\text{выч.}}, \text{мг/м}^3$	4.100
Z	2
$F(000)$	3396
$\mu, \text{мм}^{-1}$	19,403
Размер кристалла, мм	0.12 x 0.08 x 0.06
Интервал углов θ , град.	1.736 – 26.998
Интервал индексов h,k,l	$-17 \leq h \leq 17, -14 \leq k \leq 14, -29 \leq l \leq 29$
Всего отражений	45239
Независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$	7758, $R(\text{int}) = 0.0449$
Кол-во уточняемых параметров	502
$Goof (F^2)$	1.018
$R_1 / wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0477/ 0.1145
$R_1 / wR_2 [\text{все данные}]$	0.0638/0.1209

Структура ГПА $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ имеет следующий вид: атом-комплексобразователь Si координирует вокруг себя четыре атома кислорода (O19, O20, O21 и O22), разупорядоченных по двум положениям с частичной заселенностью 50%, с образованием центрального тетраэдрического фрагмента, также находящегося в разупорядоченном состоянии с частичной заселенностью 50%. Каждый из указанных атомов кислорода, составляющих вершины центрального тетраэдра SiO_4 , связываясь с тремя атомами вольфрама, участвуют в образовании 12 сильно искаженных октаэдров WO_6 , объединенных по общим вершинам и ребрам и составляющих координационную сферу ГПА. В центре каждого октаэдра WO_6 находится атом вольфрама, образующий связь с атомами кислорода центрального фрагмента длиной порядка 2.4 Å, которая разупорядочена по двум позициям с частичной заселенностью 50 %, в *транс*-положении к которой располагается атом кислорода, образующий кратную связь с атомом

вольфрама длиной порядка 1,7 Å. Еще четыре атома кислорода образуют двойные мостиковые связи, соединяющие атомы вольфрама соседних октаэдров (табл. 3).

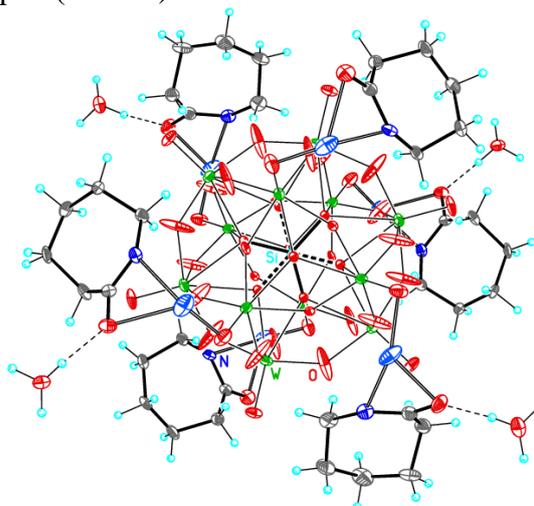


Рис. 1. Структура кислого гидратированного комплекса додекавольфрамосиликата с капролактомо-натриевыми катионами состава $(\text{H}_3\text{O})_4[\text{Na}_6(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO})_6][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$

Таблица 3

Избранные межатомные расстояния (d, Å) в гетерополианионе соединения I

W(1)-O(12)	1.678(8)	Si(1)-O(20)	1.637(12)	C(7)-C(8)	1.522(14)
W(1)-O(6)	1.853(9)	Si(1)-O(20)#1	1.637(12)	C(8)-C(9)	1.549(15)
W(1)-O(1)	1.871(9)	Si(1)-O(21)#1	1.655(12)	C(8)-H(8A)	0.9900
W(1)-O(5)	1.900(9)	Si(1)-O(21)	1.655(12)	C(8)-H(8B)	0.9900
W(1)-O(3)	1.918(9)	O(7)-W(6)#1	1.950(9)	C(9)-C(10)	1.461(18)
W(1)-O(20)#1	2.385(12)	O(10)-W(3)#1	1.912(8)	C(9)-H(9A)	0.9900
W(1)-O(19)	2.406(12)	O(11)-W(5)#1	1.909(8)	C(9)-H(9B)	0.9900
W(2)-O(13)	1.684(8)	O(12)-Na(2)	2.070(9)	C(10)-C(11)	1.536(17)
W(2)-O(11)	1.854(9)	O(12)-Na(1)#2	2.216(9)	C(10)-H(10A)	0.9900
W(2)-O(2)	1.860(8)	O(13)-Na(3)#2	2.192(10)	C(10)-H(10B)	0.9900
W(2)-O(1)	1.898(9)	O(13)-Na(1)	2.200(9)	C(11)-C(12)	1.514(14)
W(2)-O(15)#1	1.905(9)	O(14)-Na(3)	2.047(10)	C(11)-H(11A)	0.9900
W(2)-O(22)#1	2.386(12)	O(14)-Na(2)#2	2.356(9)	C(11)-H(11B)	0.9900
W(2)-O(19)	2.415(12)	O(15)-W(2)#1	1.905(9)	C(12)-H(12A)	0.9900
W(3)-O(14)	1.692(8)	O(20)-W(6)#1	2.362(12)	C(12)-H(12B)	0.9900
W(3)-O(4)	1.857(10)	O(20)-W(1)#1	2.385(12)	O(25)-C(13)	1.293(12)
W(3)-O(3)	1.879(9)	O(20)-W(5)#1	2.399(12)	O(25)-Na(3)	2.242(10)
W(3)-O(10)#1	1.912(8)	O(21)-W(4)#1	2.375(12)	N(3)-C(13)	1.321(13)

W(3)-O(2)	1.916(8)	O(21)-W(3)#1	2.385(11)	N(3)-C(18)	1.452(13)
W(3)-O(21)#1	2.385(12)	O(22)-W(2)#1	2.386(12)	N(3)-Na(3)	2.182(10)
W(3)-O(19)	2.412(12)	O(23)-C(1)	1.294(13)	C(13)-C(14)	1.491(14)
W(4)-O(16)	1.701(7)	O(23)-Na(1)	2.056(9)	C(14)-C(15)	1.559(16)
W(4)-O(7)	1.839(9)	N(1)-C(1)	1.321(14)	C(14)-H(14A)	0.9900
W(4)-O(15)	1.857(9)	N(1)-C(6)	1.461(14)	C(14)-H(14B)	0.9900
W(4)-O(4)	1.909(8)	N(1)-Na(1)	2.185(10)	C(15)-C(16)	1.497(16)
W(4)-O(8)	1.940(9)	N(1)-Na(2)#2	2.937(11)	C(15)-H(15A)	0.9900
W(4)-O(22)	2.371(11)	C(1)-C(2)	1.479(16)	C(15)-H(15B)	0.9900
W(4)-O(21)#1	2.375(12)	C(2)-C(3)	1.589(17)	C(16)-C(17)	1.516(16)
W(5)-O(17)	1.719(7)	C(2)-H(2A)	0.9900	C(16)-H(16A)	0.9900
W(5)-O(8)	1.847(9)	C(2)-H(2B)	0.9900	C(16)-H(16B)	0.9900
W(5)-O(5)	1.867(9)	C(3)-C(4)	1.49(2)	C(17)-C(18)	1.531(15)
W(5)-O(11)#1	1.909(8)	C(3)-H(3A)	0.9900	C(17)-H(17A)	0.9900
W(5)-O(9)	1.936(8)	C(3)-H(3B)	0.9900	C(17)-H(17B)	0.9900
W(5)-O(20)#1	2.399(12)	C(4)-C(5)	1.55(2)	C(18)-H(18A)	0.9900
W(5)-O(22)	2.412(12)	C(4)-H(4A)	0.9900	C(18)-H(18B)	0.9900
W(6)-O(18)	1.703(7)	C(4)-H(4B)	0.9900	Na(1)-O(12)#2	2.216(9)
W(6)-O(10)	1.844(8)	C(5)-C(6)	1.503(17)	Na(2)-O(14)#2	2.356(9)
W(6)-O(9)	1.845(9)	C(5)-H(5A)	0.9900	Na(2)-N(1)#2	2.937(11)
W(6)-O(6)	1.910(8)	C(5)-H(5B)	0.9900	Na(3)-O(13)#2	2.192(10)
W(6)-O(7)#1	1.950(9)	C(6)-H(6A)	0.9900	O(26)-H(26A)	0.9204
W(6)-O(21)	2.359(12)	C(6)-H(6B)	0.9900	O(26)-H(26B)	0.9110
W(6)-O(20)#1	2.362(12)	O(24)-C(7)	1.250(13)	O(26)-H(26C)	0.9122
Si(1)-O(19)#1	1.594(12)	O(24)-Na(2)	2.126(10)	O(27)-H(27A)	0.9096
Si(1)-O(19)	1.594(12)	N(2)-C(7)	1.321(14)	O(27)-H(27B)	0.9182
Si(1)-O(22)#1	1.627(12)	N(2)-C(12)	1.477(13)	O(27)-H(27C)	0.9244
Si(1)-O(22)	1.627(12)	N(2)-Na(2)	2.193(10)		

#1 -x+1, -y+1, -z+1 #2 -x+1, -y, -z+1

Также в состав соединения I входят шесть ионов натрия, которые, связываясь с шестью депротонированными молекулами капролактама с образованием ионно-ковалентных связей между ионами натрия и атомами кислорода и азота молекул капролактама (средняя длина связи O-Na и O-N 2.1 Å и 2.2 Å соответственно), составляют нейтральный комплекс. Ионы натрия в соединении I находятся в тетраэдрическом окружении одного атома азота и одного атома кислорода капролактамового фрагмента и двух концевых атомов кислорода ГПА; за счет последних происходит связь между капролактамонатиевым комплексом и ГПА. Внешнесферный катион

синтезированного соединения I представлен четырьмя катионами оксония, которые образуются за счет протонирования молекул воды. Связь между ГПА и внешнесферными катионами осуществляется за счет электростатического взаимодействия, а также за счет образования водородных связей с участием атомов кислорода молекул воды, атомов кислорода молекул капролактама и периферийных атомов кислорода гетерополианиона.

Таблица 4

Параметры водородных связей в кристалле соединения I [Å и °]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(26)-H(26A)...O(17)#3	0.92	1.82	2.742(11)	177.4
O(26)-H(26C)...O(18)#4	0.91	1.88	2.727(10)	154.2
O(26)-H(26B)...O(25)	0.91	1.67	2.535(11)	156.7
O(27)-H(27A)...O(16)#5	0.91	1.83	2.684(11)	155.7
O(27)-H(27C)...O(23)	0.92	1.57	2.453(12)	158.6
O(27)-H(27B)...O(24)#6	0.92	1.64	2.510(13)	155.7

#3 $-x+3/2, y-1/2, -z+3/2$ #4 $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$ #5 $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$ #6 $x-1, y, z$

Список литературы

1. Никитина, Е.А. Гетерополиосоединения. М.: Госхимиздат, 1962. 326 с.
2. Dolbecq A., Dumas E., Mayer C.R., Mialane P. // Chem. Rev. 2010. V. 110, № 10. P. 6009–6048.
3. Pope M.T., Müller A. // Angew. Chem. 1991. V. 30, № 1. P. 34–48.
4. Порай-Кошиц М.А. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. М: Наука, 1974. 231 с.
5. Кожевников И.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62, № 5. С. 510–528.
6. Rhule J.T., Hill C.L. // Chem. Rev. 1998. V.98. P. 327–357.
7. Keggin J.F. // Proc. Roy. Soc. 1934. V.144a. P.75.
8. Казиев Г.З., Степнова А.Ф., Дороватовский П.В. и др.// Журн. общ. хим. 2016. Т. 86, № 7. С. 1164–1169.
9. Казиев Г.З., Кириченко О.А., Сташ А.И. и др.// Журн. структ. химии. 2014. Т. 55, № 4. С.708–715.
10. Sheldrick G.M. // SADABS (Version 2.03). Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2003.
11. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. 2015. V. C71. P. 3.
12. Groom C. R., Allen F. H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 662.

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF CRYSTAL STRUCTURE OF
HYDRATED COMPLEX OF DODECATUNGSTENSILICATE WITH
SODIUM AND CAPROLACTAM FRAGMENTS COMPOSITION**



**A.F. Stepnova¹, G.Z. Kaziev¹, B.V. Nguyen¹, V.N. Khrustalev²,
S. Holguin Quinones³, V.A. Perminova¹**

¹Moscow state pedagogical University, Moscow

²Russian peoples Friendship University, Moscow

³Universidad Autonoma Metropolitana (Azcapotzalco), Mexico

The hydrated complex of acid dodecatungstensilicate with sodium and caprolactam fragments $(\text{H}_3\text{O})_4[\text{Na}_6(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO})_6][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ was synthesized and investigated by X-ray diffraction method. The crystals are monoclinic, space group P21/n; $a = 13.744(2)$, $b = 11.0726(19)$, $c = 23.464(4)$ Å, $\alpha = 90$, $\beta = 90.202(3)$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3570.7(11)$ Å³, $\rho_{\text{calcd}} = 4.100$ мг/м³, $Z = 2$.

Keywords: *polymetalates, heteropoly compounds, Keggin's structure, X-ray diffraction*

Об авторах:

СТЕПНОВА Анна Фёдоровна – старший преподаватель кафедры общей химии, Московский педагогический государственный университет (МПГУ), Институт биологии и химии, e-mail: sofar_annas@mail.ru.

КАЗИЕВ Гарри Захарович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии, МПГУ, Институт биологии и химии.

НГУЕН Ван Банг – аспирант кафедры общей химии, МПГУ, Институт биологии и химии.

ХРУСТАЛЁВ Виктор Николаевич – доктор химических наук, заведующий кафедрой "Неорганическая химия" Российский университет дружбы народов.

QUINONES Saul Holguin – Profesor de Universidad Autonoma Metropolitana, México.

ПЕРМИНОВА Виктория Алексеевна – студентка, МПГУ, Институт биологии и химии.

Поступила в редакцию 25 сентября 2017 г.

УДК 54.05:542+541.572.54+54.022-547.022+543.226+54-438

ХЕЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ МЕЛЕМА И МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

М.Л. Ериця́н¹, Н.О. Зу́лумян^{1,2}, А.В. Мирзаханя́н¹,
С.С. Саканя́н¹, А.Р. Исаакя́н²

¹Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна,
Ереван

²Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения,
Ереван

Исследованы реакции между мелемом и ацетатами металлов Ni(II), Fe(II) и Mn(II). Установлено, что в результате указанного взаимодействия образуются комплексы хелатного типа. С целью выяснения гибридных состояний ионов металлов в комплексах определены их эффективные магнитные моменты. Синтезированные комплексы исследованы ПМР- и ИК-спектроскопией, методом дифференциально-термического анализа, определен их элементный состав.

Ключевые слова: мелем, хелат, гептазин, металокомплекс.

Авторами работ [1–6] исследованы комплексы, полученные взаимодействием азотсодержащих гетероциклических лигандов с ионами металлов. В литературе практически отсутствует информация относительно комплексообразования между гептазинами, в частности, мелемом (Me) и солями металлов переменной валентности.

Данная работа посвящена исследованию комплексообразования между Me и ацетатами Ni(II), Fe(II) и Mn(II) методом Фарадея для определения эффективных магнитных моментов комплексов, методами ИК-спектроскопического и дифференциально-термического анализов (ДТА).

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов использовались ацетаты металлов Ni(OOCCN₃)₂·4H₂O, Mn(OOCCN₃)₂·4H₂O, Fe(OOCCN₃)₂·4H₂O марки «ч.д.а.» и Me, перекристаллизованный из водных и этаноловых растворов. Перед осуществлением комплексообразования готовились смеси из ацетатов металлов и Me, взятых в количестве 6.22 г (0.025 моля) Ni(OOCCN₃)₂·4H₂O, 6.125 г (0.025 моля) Mn(OOCCN₃)₂·4H₂O и 6.15 г (0.025 моля) Fe(OOCCN₃)₂·4H₂O, соответственно, после чего добавлялось 10 мл диметилформаида. Синтез проводился под давлением 0.1 МПа в среде воздуха и при температуре 55–60°C путем интенсивного перемешивания до образования однородной массы. Затем

полученные продукты неоднократно промывались водно-спиртовой смесью (1:1 по объему) и ацетоном, высушивались под вакуумом (1.5–2 мм рт ст) при 70-75°C до получения постоянной массы. Выходы комплексов Me с ионами металлов составляли: Ni²⁺ – 78, Fe²⁺ – 83.5 и Mn²⁺ – 74%, соответственно.

Эффективные магнитные моменты комплексов вышеприведенных металлов определялись по формуле [7]:

$$\mu_{\text{эф}} = 2.84 \cdot \sqrt{(\chi_g \cdot M + \Delta\chi_M) \cdot (T \pm \theta)}, \quad (1)$$

где χ_g – удельная магнитная восприимчивость; M – молекулярная масса комплекса; $\Delta\chi_M$ – молярная диамагнитная поправка, T – абсолютная температура, $\Delta\chi_M$ определялась по методу Паскаля [8] и равнялась $92.1 \cdot 10^{-6}$; θ – величина, которая определяется согласно уравнению:

$$\theta = \frac{\chi_{g1} \cdot T_1 - \chi_{g2} \cdot T_2}{\chi_{g1} - \chi_{g2}}, \quad (2)$$

где χ_{g1} и χ_{g2} – удельная восприимчивость комплекса при температурах T_1 и T_2 ; χ_g определялась по уравнению Кюри-Вейса [8]:

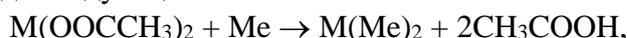
$$\chi_g = \frac{C}{T + \theta}, \quad (3)$$

где C – постоянная Кюри.

ИК-спектры суспензий комплексов, заранее приготовленных в вазелиновом масле, были получены на спектрофотометре «SPECORD 75IR». ПМР спектры комплексов получены на Фурье ЯМР-спектрометре AVANCE III HD 700 с криодатчиком типа QCI. При снятии спектров в качестве растворителя порошкообразных образцов хелатных комплексов использовался диметилсульфоксид. ДТА комплексов металлов Ni²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ с Me был проведен на дериватографе «DERIVATOGRAPH Q-1500D» фирмы MOM (Венгрия) в среде воздуха со скоростью нагрева 10 °C·мин⁻¹.

Обсуждение результатов

Брутто-реакцию между ацетатами металлов и Me можно представить в виде следующей схемы:



где $M = \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$.

Для оценки гибридизации между ионами вышеприведенных металлов и лигандом (Me) был использован метод Фарадея [7], в результате чего была определена удельная, молярная, магнитная восприимчивость и эффективные магнитные моменты комплексов.

В табл. 1 приводятся численные значения χ_g и χ_M комплексов при разных температурах. Как следует из данных табл. 1, ионы металлов в комплексах с мелемом парамагнитны.

Используя приведенные в табл. 1 данные и уравнение (1), определены эффективные магнитные моменты комплексов (табл. 2).

Таблица 1

Значения χ_g и χ_M комплексов при разных температурах

Т, К	Ni(Me) ₂		Fe(Me) ₂		Mn(Me) ₂	
	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^5$	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^5$	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^5$
77.0	24.62	1253.1	75.85	3868.35	110.19	5652.7
100.0	18.96	965.0	58.4	2978.4	84.85	4352.8
150.0	12.64	643.4	38.9	1983.9	56.56	2901.5
200.0	9.48	483.5	27.8	1417.8	42.42	2176.1
240.0	7.9	402.1	24.34	1241.3	35.35	1813.4
300.0	6.3	320.7	19.59	999.1	28.28	1450.8

* χ_M –молярная магнитная восприимчивость: $\chi_M = \chi_g \cdot M$ (M – мол. масса комплекса)

Таблица 2

Эффективный магнитный момент комплексов

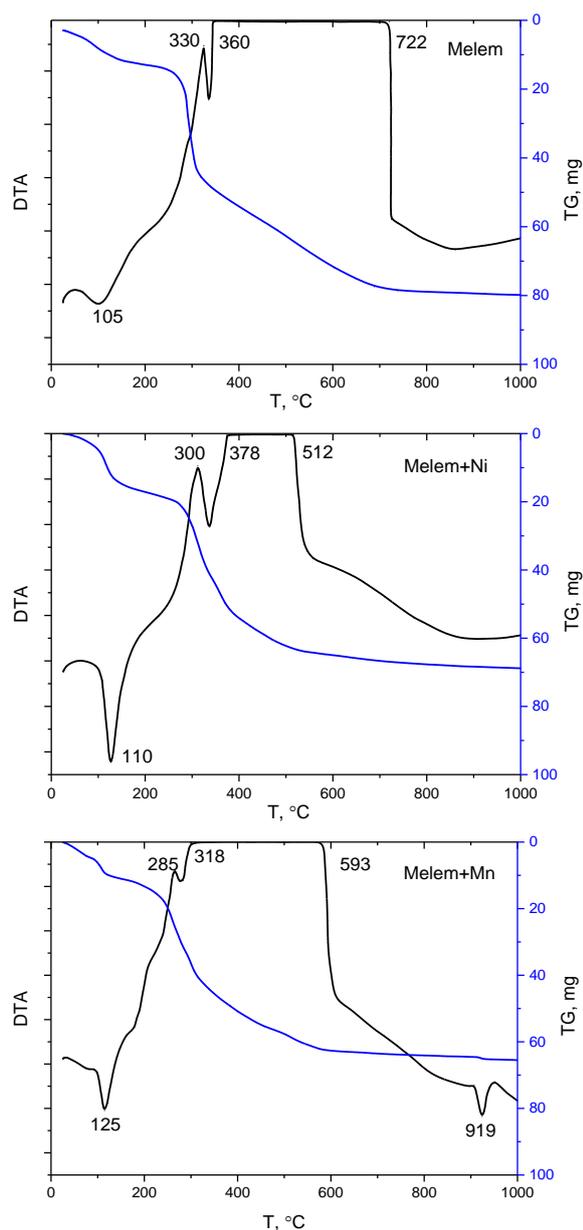
Комплексы	Ni(Me) ₂	Fe(Me) ₂	Mn(Me) ₂
$\mu_{эф}$	2.8	4.9	5.9

Из табл. 2 следует, что в соединениях Ni(Me)₂, Fe(Me)₂, Mn(Me)₂ ионы металлов Ni²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ согласно [7] содержат 2, 3 и 4 неспаренных электрона, соответственно, что дает возможность в указанных соединениях представить гибридные состояния между металлом и лигандом. Численные значения эффективных магнитных моментов комплексов Ni(Me)₂, Fe(Me)₂, Mn(Me)₂, наличие и количество неспаренных электронов в них говорят о тетрагональной структуре этих соединений с sp³-гибридизацией.

Определен элементный состав комплексов Ni(Me)₂, Fe(Me)₂, Mn(Me)₂, сняты их ИК- и ПМР-спектры.

Комплекс Ni(Me)₂. Волновые числа, ν , см⁻¹: 450-680 (Ni–N), 910, 1028, 1078, 1154, 1370, 1530 (гептазиновый цикл), 1620-1640 (C=N), 3100-3350 (–NH₂). Спектр ПМР, δ , м.д.: 4.85-4.95 и 5.0-5.11 с (8H, NH₂), 7.85-7.95 и 8.1-8.15 с (2H, NH). Элементный состав, найдено/вычислено: C 29.4/29.21; H 2.0/2.03; N 56.9/56.79; Ni 11.9/11.97 [9–12].

Комплекс Fe(Me)₂. Волновые числа, ν , см⁻¹: 475-510 (Fe–N), 910, 1028, 1078, 1154, 1370, 1530 (гептазиновый цикл), 1615-1630 (C=N), 3115-3330 (–NH₂). Спектр ПМР, δ , м.д.: 4.8-4.95 и 5.05-5.1 с (8H, NH₂), 7.8-7.95 и 8.0-8.1 с (2H, NH). Элементный состав, найдено/вычислено: C 29.3/29.29; H 2.0/2.04; N 57/57.14; Fe 11.4/11.43 [11–13].

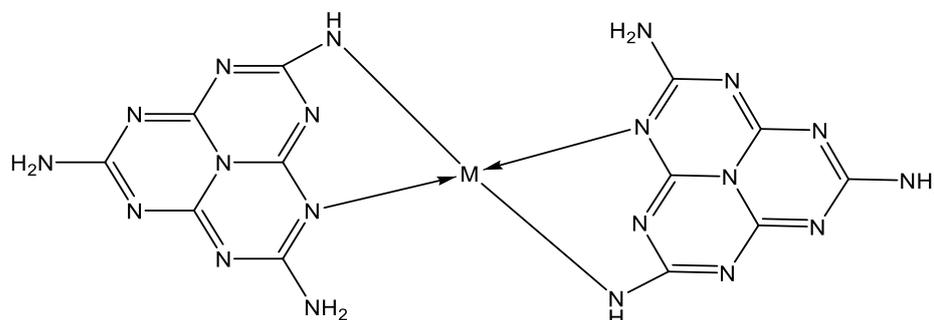


Кривые ДТА мелема и комплексов $\text{Ni}(\text{Me})_2$ и $\text{Mn}(\text{Me})_2$

Комплекс $\text{Mn}(\text{Me})_2$. Волновые числа, ν , cm^{-1} : 430–475 (Mn–N), 910, 1028, 1078, 1154, 1370, 1530 (гептазиновый цикл), 1620–1635 (C=N), 3100–3340 ($-\text{NH}_2$). Спектр ПМР, δ , м.д.: 4.85–4.9 и 5.0–5.1 с (8H, NH_2) 7.85–7.98 и 8.0–8.1 с (2H, NH). Элементный состав, найдено/вычислено: C 29.4/29.45; H 2.0/2.04; N 57.2/57.26; Mn 11.2/11.25 [9–12]. Из результатов исследований следует, что в процессе взаимодействия между мелемом и ацетатами металлов не только образуется метал–N связь, но и идет координация между 2s-

электронной парой азота в цикле мелема и свободными 3s- и 4p-орбиталями вышеприведенных металлов.

Эмпирическая формула хелатных комплексов металлов $Ni(Me)_2$, $Fe(Me)_2$ и $Mn(Me)_2$ представляется следующим образом:



$M=Ni^{2+}$, Fe^{2+} и Mn^{2+}

Кроме этого, не только комплексы Ni^{2+} и Mn^{2+} , но и отдельно Me как лиганд были подвергнуты ДТА с целью определения их термостабильности, включая динамику разложения, возможные полиморфные превращения и ими обусловленные соответствующие тепловые эффекты (см рис.). На кривых ДТА комплексов Ni^{2+} , Mn^{2+} и Me фиксируются экзотермические эффекты при 300, 285 и 330 °С, соответственно, сопровождающиеся существенной потерей массы, что, по-видимому, связано с окислением NH_2 функциональных групп и результатом их разложения как в комплексах, так и в чистом Me. Из рисунка также следует, что термическое окисление NH_2 функциональных групп в Me происходит при более высоких температурах по сравнению с комплексами $Ni(Me)_2$ и $Mn(Me)_2$, что, возможно, является результатом каталитического термоокисления указанной группы в присутствии Ni^{2+} и Mn^{2+} .

Список литературы

1. Данагулян Г.Г., Туманян А.К., Залян Т.М., Овсепян А.М., Данагулян А.Г. // Тез. докл. Третьей Всеросс. науч. конф. М.: РУДН, 2014. С. 85.
2. Зиминов А.В., Рамш С.М., Рудая Л.И., Юрре Т.А. // Тез. докл. Третьей Всеросс. науч. конф. М.: РУДН, 2014. С. 173.
3. Ерицян М.Л., Сафарян Ш.П., Ерицян Н.П., Авакян С.А. // Координационная химия. 1982. Т. 8, № 10. С. 1383.
4. Ерицян М.Л., Балаян О.С., Карамян Р.А. // Журнал прикладной химии Армении. 2000. Т. 1–2. С. 70.
5. Акопян Г.В., Карамян Р.А., Григорян С.К., Енгибарян Р.Н., Ерицян М.Л. // Ученые записки ЕГУ. 2005. № 2. С. 66.
6. Карапетян Р.Р., Мартirosян К.А., Карамян Р.А., Хачатрян А.Г., Ерицян М.Л. // Ученые записки ЕГУ. Химия и биология. 2011. № 3. С. 16.
7. Льюис Дж., Уилкинс Р. Современная химия координационных соединений. М.: ИЛ, 1963. 372 с.

8. Селвуд П. Магнетохимия. М.: ИЛ, 1968. 180 с.
9. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1991. 536 с.
10. Беллами Л. Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул соединений. М.: Мир, 1963. 592 с.
11. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. М.: Мир, 1984. 478 с.
12. Бхакка Н., Уильямс Д. Применение ЯМР в органической химии. М.: Мир, 1966. 243 с.
13. Груздев М.С., Червонова У.В., Колкер А.М., Домрачева Н.Е. // Журнал структурной химии. 2011. Т. 52, № 1. С. 88.

CHELATE COMPLEXES BASED ON MELEM AND METALS HAVING VARIABLE VALENCE

M.L. Yeritsyan¹, N.H. Zulumyan², A.V. Mirzakhanyan¹, S.S. Sakanyan¹,
A.R. Isahakyan²

¹ Kh. Abovyan Armenian State Pedagogical University, Yerevan

² Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA, Yerevan

It has been investigated the reactions between the acetates of metals Ni (II), Fe (II) and Mn (II) with melem, respectively. It has been shown that the interactions between these compounds results in the formation of complexes having both the valence bonds and coordination bonds of M-N. The hybrid states of the metals ions in the complexes have been revealed via the determination of their effective magnetic moments. It has been established that the metals ions in the complexes with melem are paramagnetic and have the tetrahedral structure of sp^3 hybridization. In addition, the synthesized complexes have been studied by the methods of IR spectroscopy and differential-thermic analysis. It has been determined the elemental composition of the produced compounds. Moreover, it has been studied the thermostability of the complexes based on nickel and manganese as well as pure melem including temperature-induced processes occurring in them. It should be noted that in comparison with the complexes in the case of melem the processes of dehydroxylation and oxidation of NH_2 functional groups take place at higher temperatures. The obtained results have allowed suggesting the most probable version of structure for the synthesized complexes.

Keywords: *melem, chelate, heptazine, metallocomplex.*

Об авторах:

ЕРИЦЯН Межлум Левонович – доктор химических наук, заведующий кафедрой химии и методики ее преподавания, Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна, e-mail: mejlum-Yeritsyan@rambler.ru

ЗУЛУМЯН Ншан Оганесович – доктор химических наук, заместитель директора, заведующий лабораторией, Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, e-mail: Zulumnshan@rambler.ru

МИРЗАХАНЯН Армине Вардановна – соискатель, кафедра химии и методики ее преподавания, Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна, e-mail: arminem@ro.ru

САКАНЯН Сюзанна Славиковна – соискатель, кафедра химии и методики ее преподавания, Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна, e-mail: chem-teach@armspu.am

ИСААКЯН Анна Рафаэловна – кандидат технических наук, Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, e-mail: Isahakyananna@yahoo.com

Поступила в редакцию 30 марта 2017 г.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.36 : 544.34

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРЕ ЦЕФУРОКСИМА

А.П. Дрынина¹, В.Г. Алексеев²

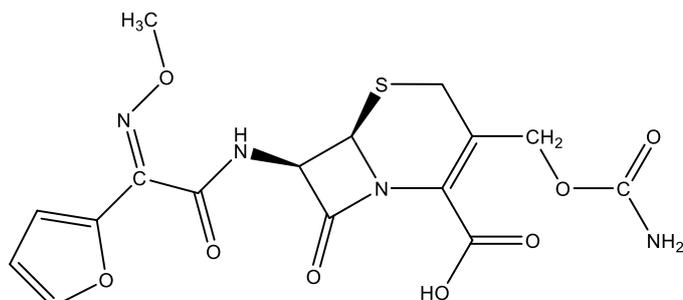
¹ ЭкоВторРесурс, г. Тверь

² Тверской государственный университет, г. Тверь

С использованием программы Ерик теоретически рассчитаны константы кислотно-основных равновесий в водном растворе цефуроксима. Прогнозируется диссоциация протонов карбоксильной ($pK_a = 2.56 \pm 0.94$), амидной ($pK_a = 12.90 \pm 2.22$), карбаматной групп ($pK_a = 13.03 \pm 0.95$) и возможность протонирования карбаматной группы по атому кислорода ($\lg K = 1.41 \pm 2.22$). Экспериментально методом рН-метрического кислотно-основного титрования определена константа диссоциации карбоксильной группы $pK_a = 2.43 \pm 0.01$ при 25 °С на фоне 0.1 моль/л KNO_3 .

Ключевые слова: кислотно-основные свойства цефалоспоринов, цефуроксим, теоретический расчет констант кислотности.

Цефуроксим, (6R,7R)-3-[[аминокарбонил]окси]метил}-7-[[[(2Z)-2-(2-фурил)-2-(метоксиимно) ацетил]амино]-8-оксо-5-тиа-1-азабицикло [4.2.0]окт-2-эне-2-карбоновая кислота – широко применяемый в медицине цефалоспориновый антибиотик второго поколения [1, с. 782]. Относится к бета-лактамам антибиотикам кислотного типа [2].



Р и с . 1. Структурная формула молекулы цефуроксима

За счет наличия карбоксильной группы в молекуле цефуроксима образует соли с катионами металлов и эфиры, например, цефуроксим аксетил. При этом количественные данные о кислотно-основных свойствах цефуроксима можно охарактеризовать как приблизительные.

Литературные данные по значению pK_a карбоксилатной группы имеют разброс от 2.04 до 2.50 [3–5], что достаточно существенно. В работе [3] также сообщается о возможности диссоциации протона с константой $pK_a = 11.30$. В данной работе проведены теоретическая оценка значений констант кислотно-основных равновесий в растворах цефуроксима и их определение экспериментальным методом рН-метрического титрования.

Экспериментальная часть

Теоретические значения констант кислотно-основных равновесий в растворе цефуроксима были рассчитаны исходя из его структурной формулы на основе эмпирических данных о кислотно-основных свойствах функциональных групп и их взаимном влиянии с использованием программы EpiK. Компьютерная модель молекулы цефуроксима была создана в программе Maestro и оптимизирована методом молекулярной механики с использованием силового поля OPLS3 в приближении бесконечно разбавленного водного раствора в программе Macro Model. Все три программы входят в состав пакета Materials science suite (Schrödinger LLC, USA) [6].

Для проведения экспериментов использовали натриевую соль цефуроксима NaCfur («Синтез», Россия). 0.1 моль/л раствор KNO_3 готовили из соли квалификации «х.ч.». 0.05 моль/л раствор HNO_3 готовили из фиксанала путем разбавления водой в мерной колбе емкостью 2 л. Для приготовления всех растворов использовали бидистиллированную воду, очищенную от CO_2 кипячением. Растворы для титрования готовили следующим образом: в мерную колбу емкостью 500 мл вносили 0.75 г цефуроксима в виде NaCfur, растворяли в 0.1 моль/л KNO_3 и тем же раствором доводили до метки. 50 мл полученного $3.537 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора NaCfur помещали в термостатируемую ячейку при 25 °С и титровали 0.05 моль/л раствором HNO_3 . Для измерения рН использовали иономер И-160МП (Гомельский завод измерительных приборов, Белоруссия) в комплекте с измерительным стеклянным электродом ЭСЛ-43-07СР и насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1М3.1. Измерительную систему калибровали по буферным растворам 0.05 моль/л $KH_3(C_2O_4)_2$ (рН = 1.65 при 25 °С) и 0.01 моль/л $Na_2B_4O_7$ (рН = 9.18 при 25 °С). Точность измерения рН ± 0.01 .

Экспериментальное значение pK_a , включая статистическую обработку и вычисление доверительного интервала, найдено из усредненной из трех параллельных экспериментов кривой рН-метрического титрования с использованием программы New DALSFEK [7]. Для проведения расчета было использовано соответствующее условиям значение $pK_w = 13.78$ [8].

Результаты и их обсуждение

Теоретическая оценка кислотно-основных свойств цефуросима показала, что в сильнокислой среде возможно протонирование молекулы по атому кислорода карбаматной группы ($\lg K = 1.41 \pm 2.22$), в слабокислой – диссоциация протона карбоксилатной группы ($pK_a = 2.56 \pm 0.94$), в сильнощелочной – также диссоциация протонов амидной ($pK_a = 12.90 \pm 2.22$) и карбаматной групп ($pK_a = 13.03 \pm 0.95$). Результаты представлены на рис. 2.

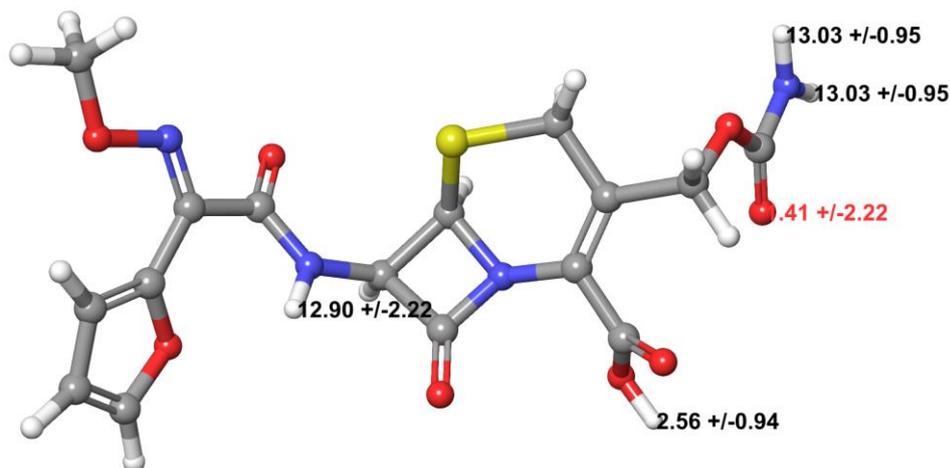
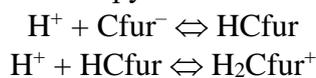


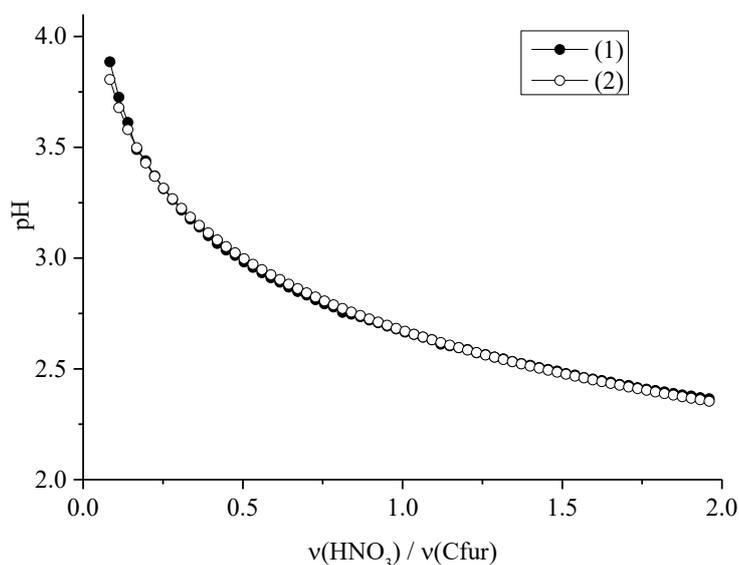
Рис. 2. Изображение компьютерной модели молекулы цефуросима с результатами расчета значений логарифмов констант равновесий в программе Epik

Экспериментально рН-метрическим методом определить константы кислотности амидной и карбаматной групп невозможно, так как соответствующие значения рН находятся за пределами диапазона линейности электродной функции стеклянного электрода. Поэтому эксперимент был поставлен с целью определить константы протонирования аниона цефуросима $Cfur^-$ в кислой среде. При этом учитывали возможность протонирования в две степени – по карбоксилатной и карбаматной группам:



Экспериментальная и расчетная рН-метрические кривые представлены на рис. 3. Видно их хорошее совпадение, что подтверждает адекватность принятой модели равновесий. В результате расчета были получены следующие значения констант протонирования: $\lg \beta(HCfur) = 2.43 \pm 0.01$, $\lg \beta(H_2Cfur) = 2.84 \pm 0.72$. Таким образом, вторая ступенчатая константа имеет значение $\lg K_2 = 0.41 \pm 0.72$. При таком соотношении значения $\lg K$ и доверительного интервала можно сделать вывод, что протонирование молекулы цефуросима в кислой

среде по атому кислорода карбаматной группы возможно, однако достоверно определить значение константы протонирования в условиях рН-метрического эксперимента не удастся.



Р и с. 3. Экспериментальная (1) и расчетная (2) кривые титрования $3.537 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора NaCfur 0.05 моль/л раствором HNO_3

Найденное значение константы кислотной диссоциации карбоксилатной группы $pK_a = 2.43 \pm 0.01$ согласуется с ранее полученными значениями методами капиллярного электрофореза (2.14 [3], 2.04 [4]) и потенциометрии (2.17 [4], 2.5 [5]) и дополняет их.

Список литературы

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. 16-е изд., перераб., испр. и доп. М.: Новая волна, 2012. 1216 с.
2. Алексеев В.Г. // Хим.-фарм. журн. 2010. Т. 44, № 1. С. 16 – 26.
3. Shalaeva M., Kenseth J., Lombardo F., Bastin A. // J. Pharm. Sci. 2008. V. 97, № 7. P. 2581–2606.
4. Mrestani Y., Neubert R., Munk A., Wiese M. // J. Chromatogr. A. 1998. V.803, № 1-2 P. 273–278.
5. El-Shaboury S.R., Saleh G.A., Mohamed F.A., Rageh A.H. // J. Pharm. Biomed. Analysis. 2007. V. 45. № 1. P. 1–19.
6. <https://www.schrodinger.com>.
7. <http://sinisha.chat.ru/nonie/products/newdalsfek>.
8. Jameson R.F., Wilson M.F. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972. P. 2607–2610.

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDY OF ACID-BASE EQUILIBRIA IN SOLUTION OF CEFUROXIME

A.P. Drynina¹, V.G. Alekseev²

¹ EcoVtorResurs LLC, Tver

² Tver State University, Tver

Using the Epik program, the constants of acid-base equilibria in the aqueous solution of cefuroxime were theoretically calculated. The dissociation of protons with carboxyl ($pK_a = 2.56 \pm 0.94$), amide ($pK_a = 12.90 \pm 2.22$), carbamate groups ($pK_a = 13.03 \pm 0.95$), and the possibility of protonation of the carbamate group at the oxygen atom ($\lg K = 1.41 \pm 2.22$) is predicted. Experimentally, the dissociation constant of the carboxyl group ($pK_a = 2.43 \pm 0.01$) at 25 °C at a background of 0.1 mol/l KNO_3 was determined by the pH-metric acid-base titration method.

Keywords: *acid-base properties of cephalosporins, cefuroxime, theoretical calculation of acidity constants.*

Об авторах:

ДРЬНИНА Алеся Петровна – инженер-химик, ООО «ЭкоВторРесурс», Тверь.
E-mail: alesja_d@ro.ru.

АЛЕКСЕЕВ Владимир Георгиевич – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической и аналитической химии, Тверской государственной университет. E-mail: Alekseev.VG@tversu.ru.

Поступила в редакцию 25 сентября 2017 г.

УДК 636.087.73

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ ЧАЯ И ЕГО ЗАМЕНИТЕЛЕЙ НА СОДЕРЖАНИЕ РУТИНА

Н.П. Христоева, Т.И. Смирнова

Тверская государственная сельскохозяйственная академия, г. Тверь

В образцах чёрного и зелёного чая различных торговых марок и заменителей чая (мате, ройбусе, ферментированном и неферментированном листе кипрея узколистного) определено содержание веществ с Р-витаминной активностью. Обнаружено, что максимальной антиоксидантной активностью характеризуется неферментированный лист кипрея.

Ключевые слова: антиоксиданты, витамины, флавоноиды, чай, заменители чая.

Дефицит в рационе человека и животных веществ, характеризующихся антиоксидантной активностью, способствует возникновению целого ряда патологических состояний, вызванных нарушениями функций сердечно-сосудистой системы, головного мозга, ослаблением иммунитета. К числу активных антиоксидантов относится витамин Р, точнее группа веществ, характеризующихся Р-витаминной активностью, свыше десятка флавоноидов – соединений растительного происхождения, в основе молекул которых имеется флавоновый скелет [1; 2]. Эти соединения отличаются различной степенью гидроксирования флавонового ядра, а также различными углеводными фрагментами у 3-го углеродного атома пиранозного цикла. К числу веществ, характеризующихся Р-витаминной активностью, относятся катехины, флавононы, флавонолы, антоцианы, лейкоантоцианы. В организмах человека и животных вещества, обладающие Р-витаминной активностью, поддерживают эластичность и устойчивость капилляров, уменьшают их проницаемость. Одним из путей их влияния на сосудистую систему служит воздействие на эндокринные железы. Полифенолы могут предотвращать окисление адреналина, активизирующего функции гипофиза, который, в свою очередь, стимулирует секрецию кортикостероидов. Другой путь положительного влияния витамина Р на кровеносную систему – ингибирование активности фермента гиалуронидазы, вызывающее сохранение гиалуроновой кислоты, укрепляющей стенки кровеносных сосудов. Антиоксидантные свойства биофлавоноидов проявляются также в блокировании каталитического действия ионов тяжёлых металлов за счёт образования достаточно устойчивых комплексных соединений. В пищевой промышленности и фармации в качестве Р-активных соединений

используют цитрин или гесперидин, выделяемый из кожуры цитрусовых, рутин, получаемый из листьев гречихи, кверцетин – из листьев чая. Кроме кверцетина в составе листьев и побегов чайного куста (камелии китайской, *Camelia sinensis*) содержатся рутин, изокверцитрин и другие флавоноиды и полифенольные соединения, проявляющие антиоксидантную активность [3]. В производстве продуктов питания натуральные и синтетические антиоксиданты обеспечивают максимальную сохранность питательной ценности продукции при технологической обработке и хранении [4].

У человека Р-авитаминоз обычно сопутствует С-авитаминозу. Действие Р-активных веществ проявляется в присутствии хотя бы минимальных количеств витамина С. Суточная потребность в Р-активных веществах окончательно не установлена. В терапевтических целях обычно назначают кверцетин или чаще – гликозид кверцетина рутин из расчёта 40–150 мг/сут. в комплексе с аскорбиновой кислотой [5]. Для жителей умеренных широт, и россиян в том числе, чай в качестве напитка в зимнее время служит одним из основных источников Р-активных веществ. Кроме собственно чая распространены и его заменители: латиноамериканский – мате (листья и побеги кустарника падуба парагвайского (*Ilex paraguariensis*) и африканский – ройбос (листья и побеги кустарника ройбуша, аспалатуса линейного, *Aspalthus linearis*). Следует отметить, что химический состав мате и ройбоса недостаточно исследован. Считается, что лист мате по микроэлементному и витаминному составу сопоставим с чаем. Также известно, что лист кустарника ройбос при определённом уровне антиоксидантной активности не содержит аскорбиновой кислоты и кофеина. В дореволюционной России традиционным заменителем чая был так называемый копорский чай – ферментированный лист кипрея узколистного, служивший даже предметом экспорта, и в настоящее время почти забытый.

Целью представленного исследования было определение антиоксидантной ценности копорского чая и неферментированного листа кипрея узколистного в сравнении с различными сортами чёрного и зелёного чая, а также распространённых его заменителей – мате и ройбоса.

Экспериментальная часть

В двукратной повторности по методу Левенталья [3; 6] определяли содержание Р-активных веществ в пересчёте на рутин в образцах копорского чая, в образцах неферментированного листа кипрея; в чёрных и зелёных чаях различных торговых марок, а также в образцах мате и ройбоса. Образцы чёрных и зелёных чаёв, а также мате и ройбоса приобретены в торговой сети. Лист кипрея собран на территории Тверского лесничества. Неферментированный лист кипрея высушен при комнатной температуре в проветриваемом помещении, а

копорский чай изготовлен высушиванием ферментированного листа кипрея в сушильном шкафу при $t = 60$ °С до готовности. Полученные результаты анализов приведены в таблице.

Суммарное содержание антиоксидантов в пересчёте на рутин в сухих образцах растительного сырья

№ п/п	Растительный образец	Форма анализируемого сырья	Рутин, мг/100 г
1	Кипрей неферментированный	Листовой	2952
2	Кипрей неферментированный	Листовой	2896
3	Кипрей ферментированный	Листовой	1915
4	Кипрей ферментированный	Листовой	1880
5	Чай зелёный китайский «Flying Dragon»	Листовой	665
6	Чай чёрный цейлонский «Акбар»	Листовой	513
7	Чай чёрный кенийский «Kenyan Sunrise»	Листовой	461
8	Чай чёрный индийский «Premium Assam»	Фильтр-пакеты	106
9	Чай зелёный китайский «Jasmine Dream»	Фильтр-пакеты	104
10	Чай зелёный китайский «Flying Dragon»	Фильтр-пакеты	100
11	Чай чёрный цейлонский «Golden Ceylon»	Фильтр-пакеты	97
12	Чай чёрный японский «Japanese Sencha»	Фильтр-пакеты	86
13	Чай зелёный китайский «Lotus Breese»	Фильтр-пакеты	81
14	Чай чёрный цейлонский «Акбар»	Фильтр-пакеты	78
15	Чай зелёный индийский «Tropical Marvel»	Фильтр-пакеты	77
16	Чай чёрный индийский «Classic Breakfast»	Фильтр-пакеты	72
17	Чай зелёный цейлонский «Акбар»	Фильтр-пакеты	72
18	Чай чёрный китайский «Delicate Keemun»	Фильтр-пакеты	69
19	Чай чёрный китайский «Magic Yunnan»	Фильтр-пакеты	65
20	Мате английский «Greenfield»	Фильтр-пакеты	52
23	Ройбус английский «Greenfield»	Фильтр-пакеты	25

Как свидетельствуют данные таблицы, мелкий чай в фильтр-пакетах, удобный для быстрого заваривания, содержит приблизительно в 5–10 раз меньше Р-активных соединений по сравнению с крупнолистовым чаем, в том числе и листовым чаем тех же самых марок. Также возможно, что латиноамериканский и африканский заменители чая по содержанию каких-либо биологически активных веществ превосходят камелию китайскую, но по уровню содержания Р-активных веществ и антиоксидантной активности они, совершенно очевидно, значительно уступают зелёному и чёрному чаям. По величине антиоксидантной активности лидирует неферментированный лист кипрея узколистного. Тот факт, что копорский чай содержит по сравнению с неферментированным кипреем существенно меньше Р-активных веществ, можно объяснить окислением части биологически активных

веществ при нарушении целостности листовых пластинок перед ферментацией и более высокой температуре высушивания сырья.

Из литературных источников известно, что лист кипрея содержит много аскорбиновой кислоты, приблизительно в три раза больше, чем в апельсинах [2]. Поскольку это соединение в организме человека действует как синергист веществ, обладающих Р-витаминной активностью [1; 3], можно сделать вывод о том, что ферментированный копорский чай и в ещё большей степени – неферментированный (зелёный) лист кипрея являются ценными натуральными источниками антиоксидантов.

Список литературы

1. Кучеренко Н.Е., Бабенюк Ю.Д., Васильев А.Н. и др. Биохимия. Киев: Вища школа, 1988, 432 с.
2. <http://www.fito.nnov.ru/special/glycozydes/flavo>.
3. Лапин А.А., Зеленков В.Н., Романова Н.Г. Определение антиоксидантной активности плодово-ягодного сырья и чайных напитков методом гальваностатической кулонометрии. М.: РАЕ, 2008. 42 с.
4. Макарова Н.В., Стрюкова А.Д., Борисова А.Д. // Хранение и переработка сельхозсырья. 2014. № 8. С. 20-23.
5. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Ч. II. М.: Медицина, 1994. 688 с.
6. Руководство к лабораторным занятиям по биологической химии / под ред. Т.Т. Березова. М.: Медицина, 1976. 294 с.

THE COMPARATIVE ANALYSIS OF SAMPLES OF TEA AND ITS SUBSTITUTES ON CONTENTS THE ROUTINEN

N.P. Khristoeva, T.I. Smirnova

Tver State agricultural Academy, Tver

In samples of black and green tea of various brands and substitutes tea (Yerba mate, roibos, fermented and unfermented leaf of *Epilobium angustifolium*) to determine the content of P-active substances. Discovered that maximum antioxidant activity was characterized by unfermented leaf of *Epilobium angustifolium*.

Keywords: *antioxidants, vitamins, flavonoids, tea, tea substitutes.*

Об авторах:

ХРИСТОЕВА Наталья Павловна – студентка технологического факультета, Тверская государственная сельскохозяйственная академия (ТГСХА), e-mail: natali50693@yandex.ru

СМИРНОВА Татьяна Ивановна – кандидат химических наук, доцент кафедры агрохимии и земледелия, ТГСХА, e-mail: tatsmi2013@mail.ru

Поступила в редакцию 30 марта 2017 г.

УДК 541.6

**АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЛИСТЬЕВ
CONVALLARIA MAJALIS L. В ФИТОЦЕНОЗАХ С РАЗЛИЧНОЙ
АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
МЕТОДА ФУРЬЕ-ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

М.А. Кучеренко, М.Г. Виноградова

Тверской государственной университет, г. Тверь

Проведен ИК-спектральный анализ образцов листьев ландыша. Установлена высокая степень благоприятности условий для произрастания ландыша и определенная устойчивость химического состава растения к антропогенной нагрузке. Особое внимание привлекает область валентных и деформационных колебаний на частотах $\sim 1365\text{--}536\text{ см}^{-1}$, поскольку именно в ней установлены основные различия для ряда характеристических полос поглощения. Обнаружено закономерное появление ряда сульфоновосодержащих групп, составляющим веществом которых является сернистый ангидрид — загрязнитель атмосферы.

Ключевые слова: ландыш майский, Фурье-ИК-спектроскопия, антропогенное воздействие, полосы поглощения, ИК-спектры, фитоценозы.

В последние десятилетия наблюдается рост интереса научной и традиционной медицины к растениям как источнику сырья для производства лекарственных средств.

К важнейшим лекарственным растениям принадлежит ландыш майский. В настоящее время из листьев ландыша готовят настойку и экстракт, которые входят в ряд комплексных препаратов.

Наибольший вред дикорастущему ландышу наносит воздействие антропогенного фактора. Из-за активного уничтожения вида цветков занесен в красные книги России и нескольких регионов. Большой угрозе подвержены растения, местообитание которых располагается близ крупных городов и населенных пунктов, в таких условиях растительные объекты восприимчивы к негативному воздействию антропогенного фактора как на биологическом, так и на химическом уровне. В связи с этим возникает необходимость комплексного анализа состава растительного сырья ландыша для оценки его качества и соответствия экологических условий потребностям вида [1].

Цель настоящей работы — изучение химического состава листьев *Convallaria majalis L.* в фитоценозах в составе лесов Торжокского района Тверской области. Объектом исследования послужили листья растения семейства Спаржевых (*Asparagaceae*) — ландыша майского,

собранные во время цветения (май – июнь 2016 г.) в местах с различной степенью рекреационной нагрузки (табл. 1).

Таблица 1

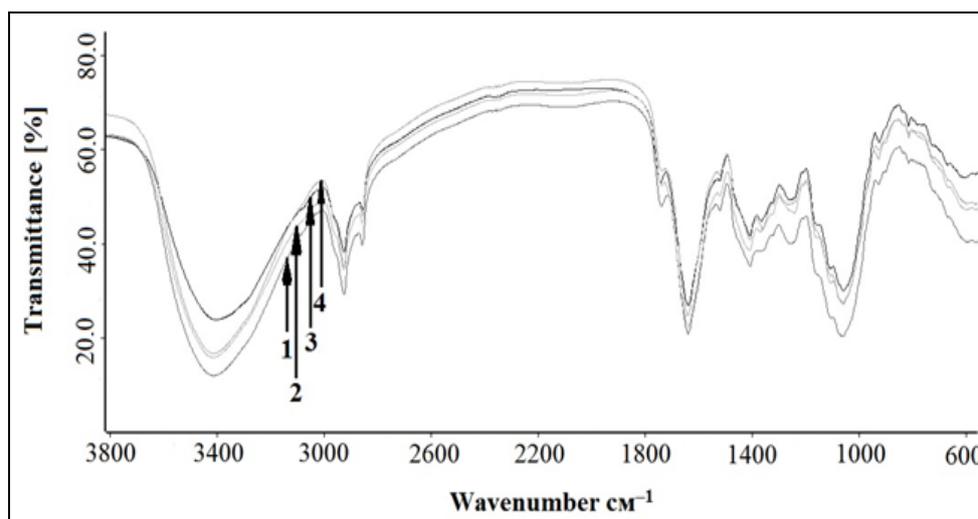
Места сбора *C. majalis*

№ образца	Место произрастание
I	Фоновая зона
II	Березняк разнотравный; участок с признаками рекреационного воздействия
III	Дорога в смешанном лесу; участок с признаками рекреационного воздействия
IV	Всхолмление у смешанного леса; участок с признаками рекреационного воздействия

Для получения ИК-спектров листьев ландыша использовалась стандартная методика приготовления таблеток с бромидом калия (KBr) [2]. Высушенные в соответствии с правилами заготовки лекарственного сырья листья ландыша были измельчены в ступке. В состав образца исследования (прозрачная таблетка) входили следующие пропорции компонентов: из полученного порошка бралась навеска 2.2 мг, из кристаллов KBr – 0.7 г. Затем смесь была спрессована под вакуумом в специальной пресс-форме. Регистрация спектров осуществлялась на Фурье-ИК-спектрометре «Equinox 55» фирмы «Bruker».

Выбор сырьевой базы для анализа образцов ландыша был обусловлен наименьшей преобразованностью фитоценозов и разной их связью с рекреационной нагрузкой. Фоновым образцом послужила аптечная форма растения, которая по стандартам должна быть экологически чистой, правильно собранной и сохраненной.

Зарегистрированные ИК-спектры (рисунок) образцов листьев *C. majalis* из разных мест сбора были интерпретированы по таблицам характеристичных колебательных частот органических соединений (табл. 2) [3–5]. ИК-спектральный анализ показал, что в спектрах всех исследованных образцов обнаружены полосы поглощения, отражающие общий химический состав листьев ландыша. О присутствии углеводов в растении свидетельствуют полосы поглощения, обусловленные валентными и деформационными колебаниями метиленовых групп на частотах ~ 2922 , ~ 1405 см^{-1} и гидроксильных групп на частотах ~ 3410 , ~ 1206 см^{-1} , и другими колебаниями: ~ 923 , ~ 897 см^{-1} [2; 4; 6]. О наличии белков свидетельствуют полосы поглощения на частотах ~ 1636 (Амид I), ~ 1516 (Амид II), ~ 1260 – 1237 (Амид III) см^{-1} . О присутствии жиров можно судить по наличию полос поглощения на частотах ~ 1736 ($\nu_{\text{C=O}}$), ~ 1405 (δ_{CH_2}) см^{-1} [4; 5] (табл. 2).



ИК спектры образцов: 1 – I, 2 – II, 3 – III, 4 – IV

Сравнительное рассмотрение спектров всех образцов листьев ландыша майского показало их статичное числовое положение в области валентных и деформационных колебаний на частотах ~ 3410 , ~ 2922 , ~ 2853 , ~ 1736 , ~ 1636 , ~ 1516 , ~ 1405 cm^{-1} . Указанная закономерность свидетельствует о большой степени благоприятности условий для произрастания ландыша и об определенной устойчивости химического состава растения к антропогенной нагрузке [4–6].

Особое внимание привлекает область валентных и деформационных колебаний на частотах ~ 1365 – 536 cm^{-1} , поскольку именно в этой области установлены основные различия для ряда характеристических полос поглощения, обусловленные повышением действия загрязняющих веществ на растительные сообщества. Спектры демонстрируют изменения в области валентных колебаний ~ 1365 – 1358 cm^{-1} ($\nu_{\text{NO}_3^-}$), (ν_{COO}) и (ν_{CH_3}); здесь наибольшая интенсивность полос и их частота проявляются у образцов III и IV, что говорит о повышении рекреационной нагрузки на популяции растений. Идентичные изменения с еще большей интенсивностью показывают полосы указанных образцов на частотах ~ 1260 – 1237 cm^{-1} , появление которых обусловлено деформационными колебаниями (δ_{NH}) (Амид III) [4; 5; 7].

Валентные ($\nu_{\text{C-O}}$) и деформационные (δ_{CH}) колебания на частоте ~ 1206 cm^{-1} были зарегистрированы только в образцах под номерами IV и II. Асимметричные валентные колебания C–O–C ($\nu_{\text{C-O-C}}$), частота которых равна ~ 1155 cm^{-1} , и деформационные колебания C–H групп ($\delta_{\text{C-H}}$) на частоте ~ 897 cm^{-1} , проявили себя в спектре образца III (табл. 1). Образец из фоновой зоны отличился от других наличием деформационных колебаний C–H групп ($\delta_{\text{C-H}}$) и колебанием α -1,4-полисахаридов на частотах ~ 832 и ~ 761 cm^{-1} соответственно [3; 4; 5].

Интерпретация полос поглощения в ИК-спектрах образцов листьев *S. majalis*

Частоты, см ⁻¹	Интерпретация полос поглощения
~3410	Валентные колебания –ОН группы, (ν_{OH})
~2922	Асимметричные валентные колебания CH ₂ и CH ₃ групп, (ν_{CH_2}) и (ν_{CH_3})
~2853	Симметричные валентные колебания ароматических и алифатических групп С–Н, (ν_{CH_2})
~1736	Валентные колебания карбонильной группы (C=O) в сложных эфирах, ($\nu_{C=O}$)
~1636	Валентные колебания –C=C–, ($\nu_{C=C-}$), Амид I
~1516	Амид II, (δ_{NH})
~1405	Деформационные колебания –CH ₂ –, (δ_{CH_2})
~1365–1358	Валентные колебания NO ₃ ⁻ , COO и CH ₃ групп, ($\nu_{NO_3^-}$), (ν_{COO}) и (ν_{CH_3})
~1320	Ассиметричные валентные колебания группы сульфонов, R–SO ₂ –R, (ν_{SO_2})
~1260–1237	Амид III, (δ_{NH})
~1206	Валентные колебания, ν (C–O) и деформационные, δ (OH)
~1155	Ассиметричные валентные колебания С–O–С, (ν_{C-O-C})
~1102	Валентные колебания –C–N–, (ν_{C-N-})
~1055	Скелетные колебания –CO, (ν_{CO})
~923	Колебания кольца, аналогичные колебаниям диоксана
~897	Деформационные колебания C ₁ –H групп, (δ_{C_1-H})
~832–810	Деформационные колебания С–Н групп, (δ_{C-H})
~793–778	Сульфоны, R–SO ₂ –R, (ν_{SO_2})
~761	α -1,4-полисахариды
~719–560	Сульфоны, R–SO ₂ –R, (ν_{SO_2})
~536	Валентные колебания –S–S–, (ν_{S-S-})

Обнаружено закономерное появление ряда сульфосодержащих групп, составляющим веществом которых является сернистый ангидрид – загрязнитель атмосферы, значения их колебаний показали заметные различия в спектрах листьев *S. majalis*. Полоса поглощения сульфонов отсутствует у образца III на протяжении частот ~793–718 см⁻¹, у образца IV – на частоте ~793 см⁻¹. Наибольшая интенсивность поглощения полос колебаний указанных групп отмечена у образца под номером IV на частотах ~1320, ~793–779, ~718–560 см⁻¹, что связано с нахождением на участке, где собран указанный образец, недавнего пожарища [4; 5].

В ходе спектрального анализа удалось установить корреляционную зависимость между интенсивностью поглощения и частотой полос спектров листьев из фоновой зоны (I) и под номером II.

Спектры образцов III и IV также показали указанную закономерность, но она проявилась в меньшей степени.

В дальнейшем планируется исследовать (с использованием и других методов) также и остальные органы ландыша майского: цветки и ягоды, из которых в медицине используются только цветки.

Авторы выражают благодарность за помощь в работе д.х.н., профессору Пахомову П.М. и к.х.н. Хижняк С.Д.

Список литературы

1. Медведев С.Л., Плаксина Т.И. К изучению природных ресурсов лекарственных растений Куйбышевской области // Сезонная ритмика и продуктивность дикорастущих лекарственных растений. М.: Моск. Филиал геогр. об-ва СССР, 1988. С. 41-44.
2. Ильяшенко Н.В. // Вестн. ТвГУ. 2009. Вып. 13. С. 211–220.
3. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971. 264 с.
4. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 218 с.
5. Socrates G. Infrared characteristic group frequencies: Tables and Charts. London, 1994.
6. Полежаева И.В. // Химия растительного сырья. 2005. Вып. 1. С. 25–29.
7. Ильяшенко Н.В. Использование метода Фурье-ИК спектроскопии в изучении изменений химического состава *Videns tripartita* L. под действием антропогенных факторов // Матер. Междунар. науч.-практ. конф. «Вопросы дальнейшего развития регионов России в условиях мирового финансового кризиса». Шарья, 2009. Т.2. С. 85–87.

ANALYSIS OF CHEMICAL COMPOSITION OF LEAVES *CONVALLARIA MAJALIS* L. IN PHYTOCENOUSES WITH VARIOUS ANTHROPOGENEOUS LOAD USING THE METHOD OF IR FOURIER SPECTROSCOPY

M.A. Kucherenko, M.G. Vinogradova

Tver State University, Tver

An IR spectral analysis of *C. majalis* leaf samples was carried out. A high degree of favorable conditions for growth and a certain stability of the chemical composition of plants to the anthropogenic load were found. Particular attention is drawn to the region of valence and deformation vibrations at frequencies of ~ 1365-536 cm⁻¹, since it is here that the main differences are established for a number of absorption bands. A regular appearance of a number of sulfo groups has been discovered, the constituent of which is sulfurous anhydride, an atmospheric pollutant.

Keywords: *C. majalis*, IR Fourier spectroscopy, anthropogenic impact, absorption bands, IR spectra, phytocenoses.

Об авторах:

КУЧЕРЕНКО Мария Александровна – студентка магистратуры, химико-технологического факультет, Тверской государственной университет (ТвГУ), e-mail: maria.kucherenko2012@yandex.ru.

ВИНОГРАДОВА Марина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии, ТвГУ, e-mail: Vinogradova.MG@tversu.ru.

Поступила в редакцию 23 августа 2017 г.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.226

СИНТЕЗ ТЕТРАФТОРБОРАТОВ И ГЕКСАФТОРФОСФАТОВ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ПОВЕДЕНИЯ В РАСТВОРАХ

О.Е. Журавлев, Н.И. Кротова, Л.И. Ворончихина

Тверской государственной университет, г. Тверь

Синтезированы ионные жидкости с катионом 1-бутил-3-алкилимидазолия и анионами Br^- , BF_4^- и PF_6^- . Состав и структура соединений подтверждена данными элементного анализа и ИК-спектроскопией. Изучена электропроводность растворов синтезированных соединений в ацетонитриле, рассчитаны константы ассоциации, эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении, а также энергия Гиббса ассоциации.

Ключевые слова: ионные жидкости, синтез, электропроводность, ассоциация, ацетонитрил.

В настоящее время ионные жидкости находят широкое применение в качестве экстрагентов [1], растворителей [2] в синтезе электропроводящих полимеров [3], в растровой электронной микроскопии [4] и других областях. В частности, ионные жидкости в смеси с молекулярными растворителями находят применение в качестве каталитических сред [2], электролитов для батарей и суперконденсаторов [5]. В связи с этим представляется актуальным проведение исследований физико-химических свойств ионных жидкостей и их растворов различными физико-химическими методами. В литературе большое внимание уделяется синтезу, изучению свойств и прикладным аспектам использования в основном 1-алкил-3-метилимидазолиевых ионных жидкостей с различными неорганическими и органическими анионами [6–9]. В настоящей работе синтезированы ионные жидкости с катионом 1-бутил-3-алкилимидазолия и различными неорганическими анионами (Br^- , BF_4^- , PF_6^-) и изучены их некоторые физико-химические свойства.

Важнейшим вопросом химии ионных жидкостей является их состояние в растворах. ИЖ могут полностью или частично диссоциировать в растворах, т. е. существовать в растворах как в виде ионов, так и в виде недиссоциированных ионных ассоциатов. Для изучения поведения ИЖ в растворах нами проведено

кондуктометрическое исследование растворов ИЖ. В качестве растворителя был выбран ацетонитрил. На основе кондуктометрических измерений были построены зависимости эквивалентной электропроводности (ЭП) от концентрации (рис.1). Были рассчитаны константы ионной ассоциации (K_a), предельные молярные ЭП (λ_0), а также энергия Гиббса ассоциации ΔG . Для расчета этих параметров по экспериментальным кондуктометрическим данным для коэффициентов активности и электропроводности использовалось второе приближение теории Дебая–Хюккеля и уравнение Ли–Уитона [10–12], причем особое внимание уделяли выбору максимальной концентрации, вплоть до которой можно использовать экспериментальные данные в расчетах. Для максимальной средней ионной концентрации электролита, предложенной в работе [12], можно записать $C_{\max}^i = 9.1 \cdot 10^{-15} (\epsilon T)^3$. Исходя из этого, при проведении расчетов использовались кондуктометрические данные в области концентраций $10^{-4} - 10^{-2}$ моль/л. Обработка экспериментальных данных проводилась по методике, описанной в работе [13]. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

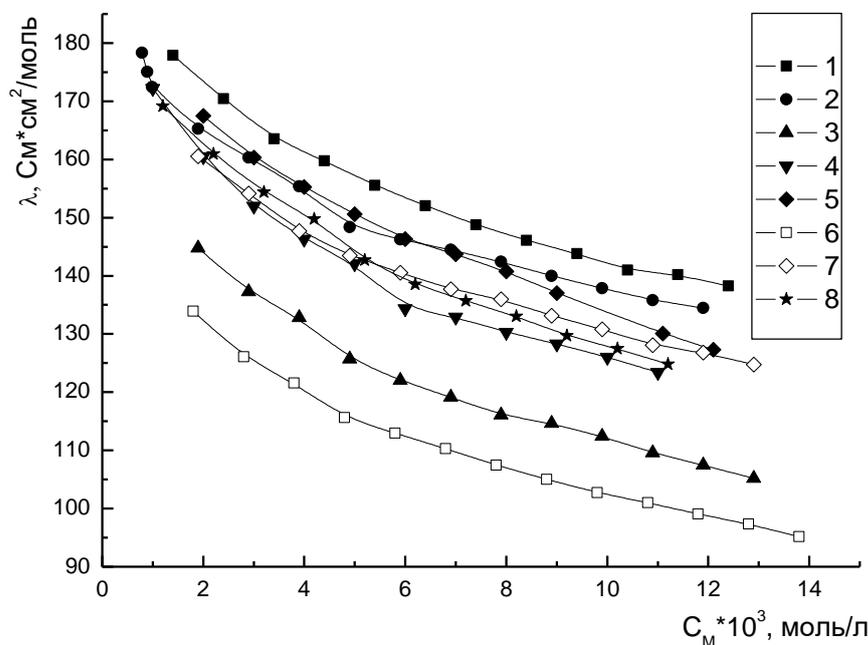
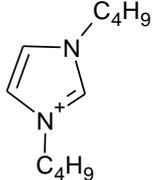
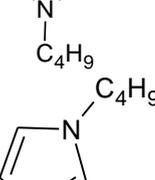
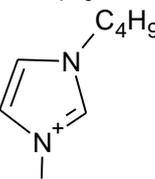
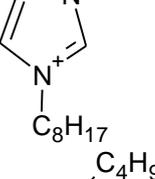
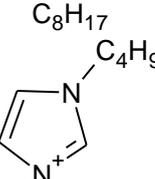
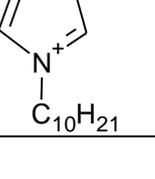
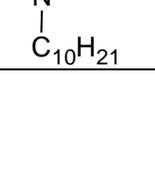


Рис. 1. Зависимость эквивалентной ЭП растворов ионных жидкостей в ацетонитриле от концентрации при 25 °C. Номера соединений – по табл. 1

Как видно из рис. 1, эквивалентная ЭП разбавленных растворов ИЖ в ацетонитриле монотонно снижается при увеличении концентрации ионной жидкости в растворе. Такая зависимость характерна для водных растворов сильных электролитов. Из полученных зависимостей следует, что наименьшей ЭП из изученных соединений в данном диапазоне концентраций обладает соединение № 6

бромид 1-бутил-3-децил имидазолия, а наибольшей – № 1 тетрафторборат 1,3-дибутилимидазолия. Зависимости для остальных исследованных растворов ИЖ лежат в интервале между ними. С увеличением размера катиона (при переходе от 1-бутил- к 1-децил-3-бутилимидазолий катиону) при одноименном анионе эквивалентная электропроводность снижается, что объясняется меньшей подвижностью катиона в растворе. Эту зависимость можно проследить на примере соединений 2, 5 и 8, хотя электропроводность гексафторфосфатов 1,3-дибутилимидазолия и 1-бутил-3-октил-имидазолия близка. Электропроводность растворов ИЖ с одноименным катионом возрастает в ряду $\text{Br}^- < \text{BF}_4^- < \text{PF}_6^-$. Этот эффект может быть связан с тем, что при увеличении размера аниона уменьшается его сольватная оболочка и тем самым достигается его более высокая подвижность в растворе, что приводит к увеличению электропроводности. Анализируя данные табл. 1, можно заключить, что значения констант ассоциации для ИЖ с гексафторфосфат- и бромид-анионом очень близки и совпадают в пределах погрешности. Напротив, константы для тетрафторборатов различаются значительно.

Таблица 1
Значения предельной молярной электропроводности λ_0 , константы ассоциации K_a , и энергия Гиббса ассоциации ΔG исследованных соединений

№	Катион	Анион	M , г/моль	λ_0 , См ² ·см ² /моль	K_a , л/моль	ΔG , КДж/моль
1		BF_4^-	267.9	200.10±0.89	51.42±2.50	-9.767
2		PF_6^-	326.0	192.43±1.27	54.43±4.97	-9.908
3		Br^-	317.1	174.59±1.82	89.69±7.37	-11.146
4		BF_4^-	323.9	196.54±2.13	100.23±8.84	-11.421
5		PF_6^-	382.1	189.20±1.13	52.82±2.82	-9.838
6		Br^-	345.1	159.66±1.57	83.68±6.59	-10.974
7		BF_4^-	351.9	186.02±1.82	58.37±3.39	-9.976
8		PF_6^-	410.1	190.64±1.59	68.21±4.10	-10.467

Например, для тетрафторборатов 1-бутил-3-октилимидазолия и 1,3-дибутилимидазолия эта величина отличается в два раза. При одноименном катионе также наблюдается различие констант ассоциации. Это позволяет сделать вывод о том, что значения констант ассоциации зависят от размера и природы как катиона, так и аниона в ИЖ. Величины энергии Гиббса ассоциации лежат в интервале от -9.7 до -11.4 кДж/моль для всех исследованных соединений. Сравнивая результаты констант ассоциации и энергий Гиббса ассоциации, можно заключить, что наиболее ассоциированными ИЖ из изученных нами являются тетрафторборат и бромид 1-бутил-3-октилимидазолия.

Нами проведены исследования влияния температуры на эквивалентную ЭП ацетонитрильных растворов исследуемых ИЖ (рис. 2). Из рисунка видно, что при увеличении температуры происходит линейное возрастание эквивалентной ЭП. Такой эффект можно объяснить большей подвижностью ионов при увеличении температуры за счет частичного разрушения сольватной оболочки ионов и увеличения общей энергии системы. Полученные нами данные по поведению ионных жидкостей в ацетонитриле согласуются с данными авторов работы [9] по изучению свойств растворов имидазолиевых и пиридиновых ИЖ в метаноле.

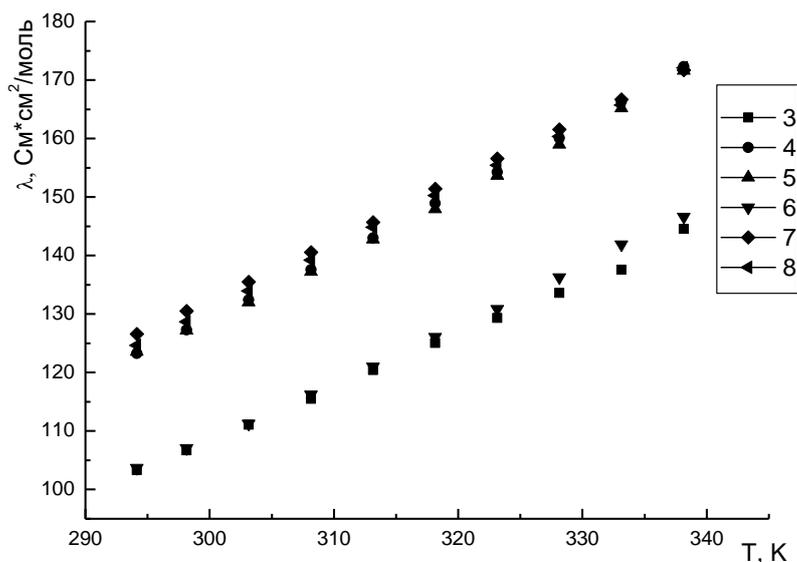


Рис. 2. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов ИЖ с концентрацией 0.01 моль/л от температуры. Номера соединений по – табл. 1

Таким образом, в работе получены ионные жидкости, содержащие в своем составе катион 1-бутил-3-алкилимидазолия с

различной длиной алкильного заместителя и анионами Br^- , BF_4^- и PF_6^- . Состав и структура всех соединений подтверждена данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. Установлено, что зависимость ЭП растворов ИЖ в ацетонитриле от концентрации схожа с таковой для водных растворов сильных электролитов. Показано, что эквивалентная ЭП растворов ИЖ в ацетонитриле с одноименным катионом возрастает в ряду $\text{Br}^- < \text{BF}_4^- < \text{PF}_6^-$. С увеличением длины алкильного заместителя в катионе ЭП ионных жидкостей с одноименным анионом снижается. Значения констант ассоциации ИЖ в ацетонитриле зависят от размера и природы как катиона, так и аниона в ИЖ. Наиболее ассоциированными ИЖ из изученных нами являются тетрафторборат и бромид 1-бутил-3-октилимидазолия.

Экспериментальная часть

ИК-спектры записаны на спектрометре ALPNA в тонкой пленке между стеклами KBr для жидких соединений и в таблетках KBr для твердых. Элементный анализ выполнялся на анализаторе Perkin Elmer CHNS/O PE 2400-II. Электропроводность растворов ИЖ измеряли на кондуктометре Mettler Toledo Seven Go Pro при термостатировании $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ в ацетонитриле. Ацетонитрил был предварительно осушен путем кипячения и последующей перегонки над P_4O_{10} .

Синтез 1-бутилимидазола

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 33.7 г (0.6 моль) KOH, растворяют в 33 мл воды и приливают 100 мл ацетона. Затем при энергичном перемешивании вносят 13.6 г (0.2 моль) имидазола. Через 15 мин добавляют к смеси в течение 20 мин 23.2 мл (0.22 моль) свежеперегнанного бромистого бутила. Смесь кипятят 10 ч. Затем смесь охлаждают сначала до комнатной температуры, затем в холодильнике в течение суток. Ацетоновый слой отделяют на делительной воронке. Ацетон отгоняют. Остаток перегоняют в вакууме. 1-бутилимидазол представляет собой бесцветную маслянистую жидкость. Выход 65% (17.8 мл), $n_D^{20} = 1.4825$, т. кип. $114\text{--}116^\circ\text{C}$ (12 мм рт. ст.), $\rho = 0.945 \text{ г/см}^3$.

Синтез 1-бутил-3-алкилимидазолий бромидов

В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, вносили 7 мл (0.05 моль) 1-бутилимидазола, затем по каплям приливали эквимолярное количество свежеперегнанного алкилбромида. Смесь нагревали на водяной бане при температуре $70\text{--}80^\circ\text{C}$. В качестве реагентов использовали 1-бромбутан, 1-бромоктан и 1-бромдекан. Время проведения реакции составляло от 10 до 18 ч. Образовавшиеся кристаллы четвертичной соли отфильтровывали,

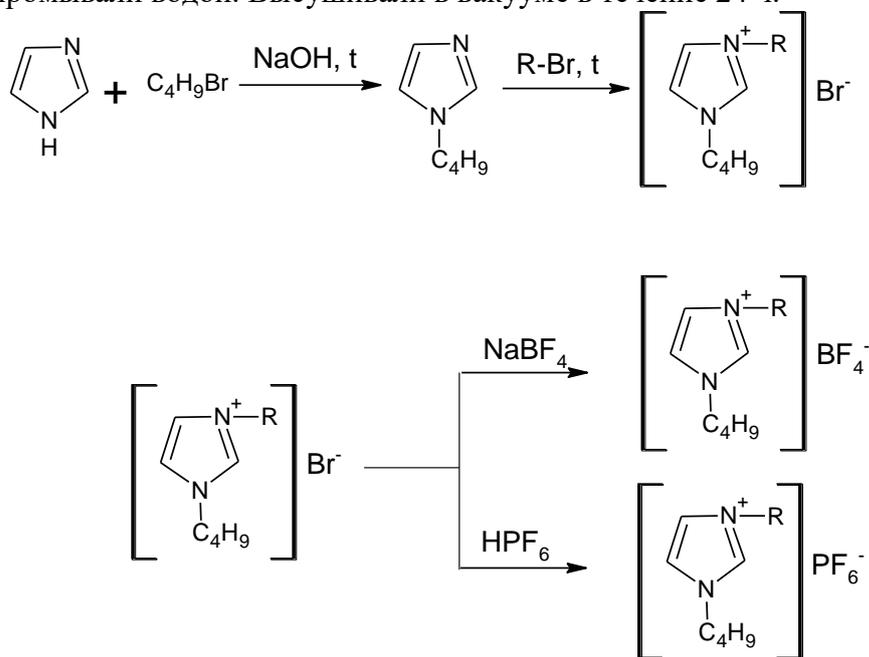
промывали сухим холодным эфиром, перекристаллизовывали из ацетона и сушили в вакууме. Все соли представляли собой белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Выход, физико-химические константы и спектральные характеристики синтезированных соединений представлены в табл. 2.

Синтез 1-бутил-3-алкилимидазолий тетрафторборатов

В плоскодонной колбе емкостью 100 мл растворяли в минимальном количестве воды 0.01 моль бромида 1-бутил-3-алкилимидазолия. Затем, по каплям при перемешивании добавляли эквимолярное количество водного раствора тетрафторбората натрия (NaBF_4). В результате реакции образуются две фазы: верхняя – водный раствор NaCl , нижняя – ионная жидкость. Фазы разделяли на делительной воронке. Ионную жидкость несколько раз промывали водой. Высушивали в вакууме в течении 24 ч.

Синтез 1-бутил-3-алкилимидазолий гексафторфосфатов

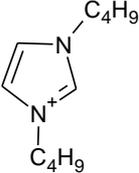
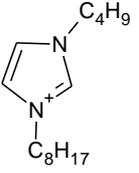
В плоскодонной колбе емкостью 100 мл растворяли в минимальном количестве воды 0.01 моль бромида 1-бутил-3-алкилимидазолия. Затем, по каплям, при перемешивании добавляли эквимолярное количество водного раствора гексафторофосфорной кислоты (HPF_6 , $\rho=1.75\text{г/см}^3$, $W=60\%$). В результате реакции образуются две фазы: верхняя – водный раствор HCl , нижняя – ионная жидкость. Фазы разделяли на делительной воронке. Ионную жидкость несколько раз промывали водой. Высушивали в вакууме в течение 24 ч.

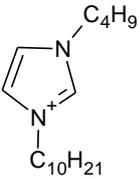


где R: C_4H_9 , C_8H_{17} , $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$.

Все синтезированные гексафторфосфаты и тетрафторбораты 1-бутил-3-алкилимидазолия представляли собой жидкости кремового цвета не растворимые в воде, хорошо растворимые в полярных органических растворителях (спирт, ацетон, ацетонитрил и т.д.). Состав и структура подтверждены данными элементного анализа и ИК-спектроскопией. Выход, физико-химические константы и спектральные характеристики синтезированных соединений представлены в табл. 2.

Таблица 2
Выход, физико-химические константы и спектральные характеристики солей 1-бутил-3-алкилимидазолия

K ⁺	A ⁻	M, г/моль	Выход, %	Найдено, %			ИК, см ⁻¹
				Вычислено, %			
				C	H	N	
	BF ₄ ⁻	267.9	77	$\frac{49.02}{49.25}$	$\frac{8.12}{7.84}$	$\frac{10.42}{10.45}$	ν _{C-Hар} 3110 ν _{C-Hсп3} 2964, 2938, 2877 ν _{C-Сар} 1566, 1480 δ _{C-Hсп3} 1400, 1380 ν _{BF4} 1059
	PF ₆ ⁻	326.0	86	$\frac{40.26}{40.49}$	$\frac{6.69}{6.44}$	$\frac{8.52}{8.59}$	ν _{C-Hар} 3119 ν _{C-Hсп3} 2965, 2930, 2878 ν _{C-Сар} 1613, 1566, 1469 δ _{C-Hсп3} 1408, 1384, 1336 ν _{PF6} 839
	Br ⁻	317.1	71	$\frac{56.52}{56.78}$	$\frac{9.48}{9.15}$	$\frac{8.79}{8.83}$	ν _{C-Hар} 3063 ν _{C-Hсп3} 2958, 2929, 2857 ν _{C-Сар} 1580, 1564, 1465 δ _{C-Hсп3} 1407, 1390
	BF ₄ ⁻	323.9	80	$\frac{55.23}{55.56}$	$\frac{9.24}{8.95}$	$\frac{8.58}{8.64}$	ν _{C-Hар} 3115 ν _{C-Hсп3} 2959, 2929, 2859 ν _{C-Сар} 1566, 1467 δ _{C-Hсп3} 1379 ν _{BF4} 1060

	PF ₆ ⁻	382.1	83	$\frac{46.94}{47.12}$	$\frac{7.81}{7.59}$	$\frac{7.29}{7.33}$	V _{C-Нар} 3116 V _{C-Нсп3} 2960, 2931, 2859 V _{C-Сар} 1565, 1467 δ _{C-Нсп3} 1385 V _{PF6} 840
	Br ⁻	345.1	68	$\frac{58.89}{59.13}$	$\frac{9.79}{9.57}$	$\frac{8.08}{8.12}$	V _{C-Нар} 3063 V _{C-Нсп3} 2958, 2926, 2855 V _{C-Сар} 1564, 1465 δ _{C-Нсп3} 1377
	BF ₄ ⁻	351.9	76	$\frac{57.73}{57.95}$	$\frac{9.69}{9.38}$	$\frac{7.92}{7.95}$	V _{C-Нар} V _{C-Нсп3} 2959, 2927, 2857 V _{C-Сар} 1566, 1467 δ _{C-Нсп3} 1380 V _{BF4} 1058
	PF ₆ ⁻	410.1	79	$\frac{49.62}{49.76}$	$\frac{8.43}{8.05}$	$\frac{6.80}{6.83}$	V _{C-Нар} 3117 V _{C-Нсп3} 2959, 2927, 2856 V _{C-Сар} 1565, 1467 δ _{C-Нсп3} 1378 V _{PF6} 840

Список литературы

1. Vidal L., Riekkola M.-L., Canals A. // Anal. Chim. Acta. 2012. V. 715. P. 19.
2. Hallett J.P., Welton T. // Chem. Rev. 2011. V. 111, № 5. P. 3508.
3. Pandey G.P., Hashmi S.A., Agrawal R.C. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41, № 5. P. 5409.
4. Журавлев О.Е., Иванова А.И, Гречишкин Р.М. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. № 9. С. 45.
5. Di Wei, Tin Wing // Electrochem. Comm. 2009. V. 11. P. 1996.
6. Shakourian-Fard A., Jamshidi Z., Bayat A., Fattahi A. // J. Fluorine Chem. 2013. V. 153. P. 96.
7. Fareghi-Alamdari R., Ghorbani Zamani F., Shekarriz M. // J. Mol. Liquids. 2015. V. 211. P. 831.
8. Garaga M., Nayeri M., Martinelli A. // J. Mol. Liquids. 2015. V. 210. P. 169.
9. Voroshylova J.V., Smaga S.R., Lukinova E.V., Chaban V.V., Kalugin O.N. // J. Molecular Liquids. 2015. V. 203. P. 7.
10. Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1978. V. 74, № 4. P. 743.

11. Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1978. V. 74, № 8. P. 1456.
12. Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1979. V. 75, № 8. P. 1125.
13. Чумак В.Л., Максимюк М.Р., Нешта Т.В., Босак Ю.С. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2013. № 2/5. С. 59.

**SYNTHESIS OF TETRAFLUOROBORATES
AND HEXAFLUOROPHOSPHATES
OF 1-BUTYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM
AND STUDY OF THEIR BEHAVIOR IN SOLUTIONS**

O.E. Zhuravlev, N.I. Krotova, L.I. Voronchikhina

Tver State University, Tver

The authors synthesized ionic liquids with the cation of 1-butyl-3-alkylimidazolium and the Br⁻, BF₄⁻ and PF₆⁻ anions. The composition and structure of the compounds was confirmed by elemental analysis and IR spectroscopy. The electrical conductivity of solutions of synthesized compounds in acetonitrile was studied, the association constants, the equivalent electrical conductivity at infinite dilution, and the Gibbs energy of association were calculated.

Keywords: ionic liquids, synthesis, electrical conductivity, association, acetonitrile.

Об авторах:

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии, Тверской государственной университет (ТвГУ), e-mail: Voronchikhina.LI@tversu.ru

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, ТвГУ, e-mail: pifchem@mail.ru

КРОТОВА Наталья Ивановна – аспирант, кафедра органической химии, ТвГУ.

Поступила в редакцию 12 октября 2017 г.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.186:537;539.196:537

ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ЛЕННАРДА–ДЖОНСА НА ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

О.Г. Максимова

Череповецкий государственный университет, г.Череповец

Для исследования ориентационного порядка и фазовых переходов в полимерных сегнетоэлектрических и жидкокристаллических системах модифицирована модель Готлиба, в которой учитываются как ориентационные, так и деформационные взаимодействия. Рассчитаны зависимости дальнего ориентационного порядка от температуры при различных значениях константы межцепных взаимодействий и глубины потенциальной ямы в потенциале Леннарда-Джонса. Показано, что увеличение глубины потенциальной ямы приводит к смещению точки фазового перехода.

Ключевые слова: ориентационный порядок, фазовый переход, сегнетоэлектрик, жидкий кристалл, метод Монте-Карло.

Исследование ориентационно упорядоченных полимерных систем имеет особый интерес в связи с существованием реальных мезофазных структур (межфазных слоев, эластичных пленок, отдельных макромолекул в гребнеобразных полимерах, β - слоях, полипептидов и др.) [1]. При тепловом движении цепей происходит конформационная и внутримолекулярная перегруппировка, необходимая для пространственного и ориентационного упорядочения. Поэтому необходима разработка специализированных дискретных моделей, основанных на определенных представлениях о молекулярной структуре полимеров [2], в которых, с одной стороны, выделялись бы отдельные кинетические единицы, а с другой стороны, учитывались бы локальные межцепные (межчастичные) взаимодействия дипольного или квадрупольного типа (для сегнетоэлектриков или жидких кристаллов соответственно) [3].

Модель

Для исследования фазовых переходов и упорядоченности в трехмерных полимерных системах с ориентационными степенями свободы хорошо зарекомендовала себя трехмерная решеточная модель

Готлиба [4; 5] (рис.1). Решетка содержит N_1 узлов вдоль оси X , N_2 узлов вдоль оси Y и N_3 узлов вдоль оси Z . Положение узла характеризуется набором трех чисел: n_1 , n_2 и n_3 . С каждым узлом связан ротатор – элемент, имеющий только вращательные степени свободы.

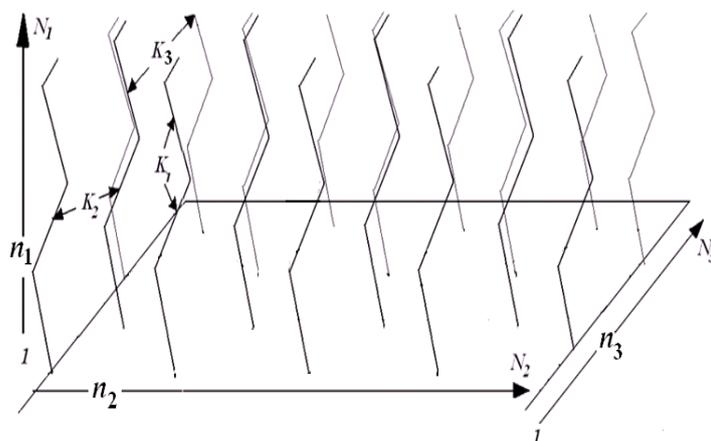


Рис. 1. Модель жесткоцепной полимерной системы [5]

Однако в этой модели не учтено, что расстояния между полимерными цепями при изменении температуры меняются. Поэтому в данной работе энергия взаимодействия сегментов-ротаторов описывается как потенциалом, учитывающим энергию ориентационных взаимодействий H_{or} (как и в модели Готлиба), так и дополнительным слагаемым, представляющим собой потенциал Леннарда-Джонса.

$$H = \sum_{\vec{n}, \vec{m}} \varepsilon \left(\frac{r_0^{12}}{r_{\vec{n}, \vec{m}}^{12}} - \frac{2r_0^6}{r_{\vec{n}, \vec{m}}^6} \right) + H_{or} \quad (1)$$

В выражении (1) ε – глубина ямы потенциала Леннарда-Джонса; $r_{\vec{n}, \vec{m}}$ – расстояние между сегментами полимера, находящихся в узлах \vec{n} и \vec{m} ; r_0 – межцепное расстояние в отсутствие ориентационных взаимодействий. Второе слагаемое в формуле (1) определяет энергию межцепных взаимодействий, которая зависит от химического строения вещества. В данной работе будут изучены системы с потенциалом дипольного

$$H_{or} = - \sum_{n_1, n_2, n_3} K_1 \cos(\Phi_{n_1, n_2, n_3, n_1+1, n_2, n_3}) - \sum_{n_1, n_2, n_3} K_{20} \frac{r_0^3}{r^3} \cos(\Phi_{n_1, n_2, n_3, n_1, n_2+1, n_3}) - \sum_{i, j, k} K_{20} \frac{r_0^3}{r^3} \cos(\Phi_{n_1, n_2, n_3, n_1, n_2, n_3+1}) \quad (2a)$$

и квадрупольного типов

$$H_{or} = - \sum_{n_1, n_2, n_3} K_1 \cos^2(\Phi_{n_1, n_2, n_3, n_1+1, n_2, n_3}) - \sum_{n_1, n_2, n_3} K_{20} \frac{r_0^5}{r^5} \cos^2(\Phi_{n_1, n_2, n_3, n_1, n_2+1, n_3}) - \sum_{i, j, k} K_{20} \frac{r_0^5}{r^5} \cos^2(\Phi_{n_1, n_2, n_3, n_1, n_2, n_3+1}) \quad (26)$$

Константа K_1 связана с термодинамической жесткостью цепей на изгиб, а K_{20} характеризует межцепные взаимодействия.

Результаты моделирования

На рис. 2 приведена зависимость энергии одного ротатора от межцепного расстояния, вычисленного по формулам 1 и 2а. Видно, что эта зависимость имеет минимум, положение которого зависит от температуры, глубины потенциальной ямы в потенциале Леннарда-Джонса и значений констант меж- и внутрицепных взаимодействий.

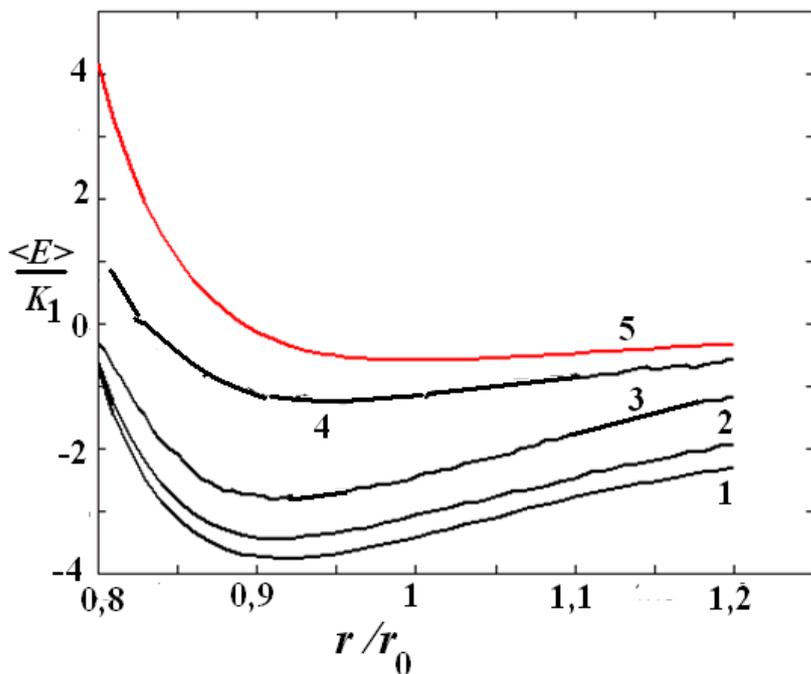


Рис. 2. Зависимость средней энергии $\langle E \rangle / K_1$ сегмента-ротатора от относительного межцепного расстояния r / r_0 между ближайшими соседями при различных значениях приведенной температуры $T^* = k_B T / K_1 = 0,2$ (1), 0,5 (2), 1 (3), 2(4). Кривая 5 – потенциал Леннарда-Джонса. Отношение $\varepsilon / K_1 = 0,2$

При высоком значении температуры минимум потенциальной энергии (1) совпадает со значением r_0 . При низком значении температуры ротаторы располагаются параллельно друг другу, поэтому значение межцепного расстояния r_{min} , при котором потенциальная энергия испытывает минимум, смещается. Его можно определить, если найти минимум функции h_d для дипольного (2а) и h_q – для квадрупольного (2б) типов взаимодействий.

$$h_d = 4\varepsilon \left(\frac{r_0^{12}}{r^{12}} - \frac{2r_0^6}{r^6} \right) - 2K_1\mu_1 - 4K_2\mu_2 \frac{r_0^3}{r^3}, \quad (3a)$$

$$h_q = 4\varepsilon \left(\frac{r_0^{12}}{r^{12}} - \frac{2r_0^6}{r^6} \right) - 2K_1s_1 - 4K_2s_2 \frac{r_0^5}{r^5}, \quad (3б)$$

где параметры ближнего ориентационного дипольного μ_1 , μ_2 и квадрупольного s_1 , s_2 порядков определяются формулами:

$$\mu_1 = \frac{1}{N_1N_2N_3} \sum_{n_1, n_2, n_3} \cos(\Phi_{n_1, n_2, n_3, n_1+1, n_2, n_3}),$$

$$\mu_2 = \frac{1}{2N_1N_2N_3} \left(\sum_{n_1, n_2, n_3} \cos(\Phi_{n_1, n_2, n_3, n_1, n_2+1, n_3}) + \sum_{n_1, n_2, n_3} \cos(\Phi_{n_1, n_2, n_3, n_1, n_2, n_3+1}) \right),$$

$$s_1 = \frac{1}{N_1N_2N_3} \sum_{n_1, n_2, n_3} \cos^2(\Phi_{n_1, n_2, n_3, n_1+1, n_2, n_3}),$$

$$s_2 = \frac{1}{2N_1N_2N_3} \left(\sum_{n_1, n_2, n_3} \cos^2(\Phi_{n_1, n_2, n_3, n_1, n_2+1, n_3}) + \sum_{n_1, n_2, n_3} \cos^2(\Phi_{n_1, n_2, n_3, n_1, n_2, n_3+1}) \right).$$

На рис. 3 приведены зависимости межцепного расстояния от отношения константы межцепных взаимодействий к величине потенциальной ямы, вычисленные при достаточно низком значении температуры, когда сегменты полимерных цепей располагаются параллельно друг другу, и параметры $\mu_1 = \mu_2 = s_1 = s_2 = 1$.

Так как параметры μ_1 , μ_2 , s_1 , s_2 , рассчитанные в данной работе методом Монте-Карло, зависят от межцепного расстояния r , глубины потенциальной ямы ε , констант ориентационных взаимодействий K_1 и K_2 и температуры, то для нахождения минимума функций h_d и h_q была решена задача самосогласования.

Следует отметить, что значения потенциалов ориентационных взаимодействий (2а) и (2б), зависят от температуры, в отличие от взаимодействий, описываемых потенциалом Леннарда-Джонса.

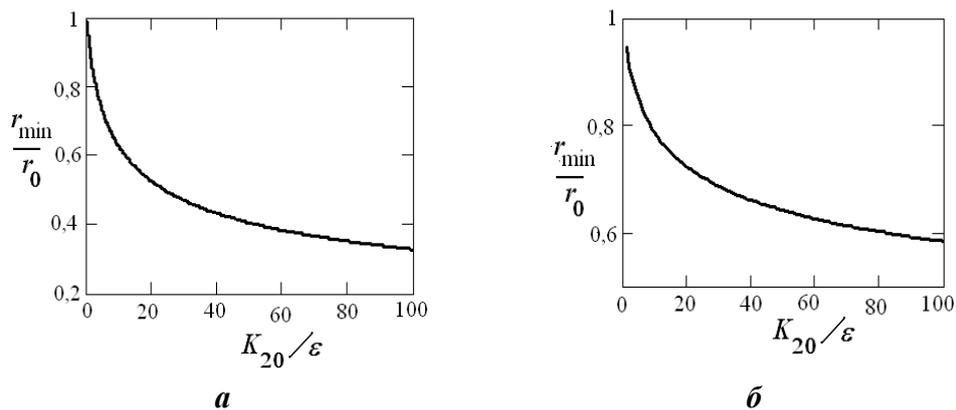


Рис. 3. Зависимость межцепного расстояния r_{\min}/r_0 от отношения константы межцепных взаимодействий K_{20} и глубины потенциальной ямы ϵ при низком значении температуры для системы с дипольным (а) и квадрупольным (б) типами взаимодействий

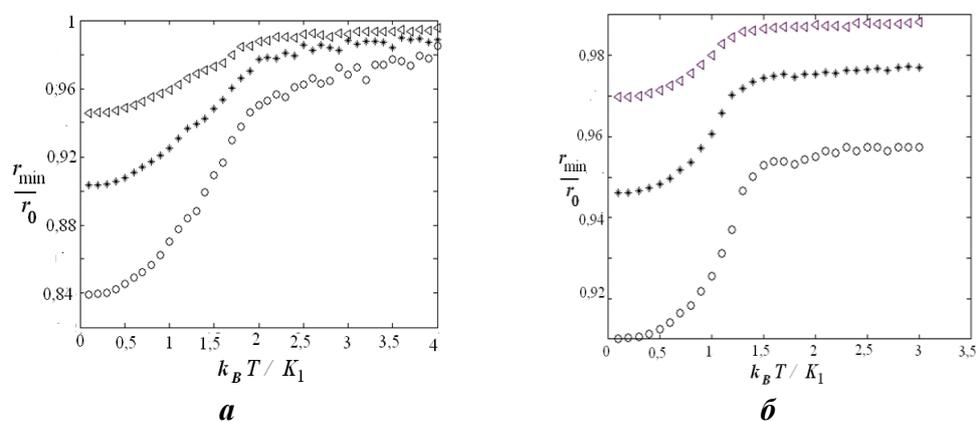


Рис. 4. Зависимость межцепного расстояния r_{\min}/r_0 от приведенной температуры при различных значениях отношения константы межцепных взаимодействий и глубины потенциальной ямы $K_{20}/\epsilon = 0,5 (\Delta)$, $1(*)$, $2(o)$. Расчеты выполнены для потенциала дипольного (а) и квадрупольного типов (б)

С ростом температуры вклад энергии ориентационных взаимодействий в общий потенциал системы становится все менее значительным, причем этот факт оказывает влияние на плотность расположения сегментов-ротаторов и, соответственно, на относительные размеры системы.

На рис. 4 приведены зависимости межцепного расстояния, при котором реализуется минимум функций h_d и h_q от приведенной температуры $k_B T / K_1$, вычисленные для дипольных и квадрупольных

взаимодействий при различных значениях глубины потенциальной ямы в потенциале Леннарда – Джонса.

На рис. 5 приведены вычисленные с помощью алгоритма Метрополиса зависимости дальнего ориентационного порядка для систем с дипольными (а) и квадрупольными (б) взаимодействиями, в зависимости от величины приведенной температуры при различных значениях глубины потенциальной ямы. Степень упорядоченности в сегнетоэлектрической системе (параметр дальнего ориентационного порядка) определялась с помощью вычисления среднего косинуса угла между сегментами и направлением их преимущественной ориентации: $\mu = \langle \cos \theta_{n_1, n_2, n_3} \rangle$. Для жидкокристаллической системы параметр порядка

определяется как фактор Цветкова по формуле: $S = \frac{3}{2} \left(\langle \cos^2 \theta_{n_1, n_2, n_3} \rangle - \frac{1}{3} \right)$.

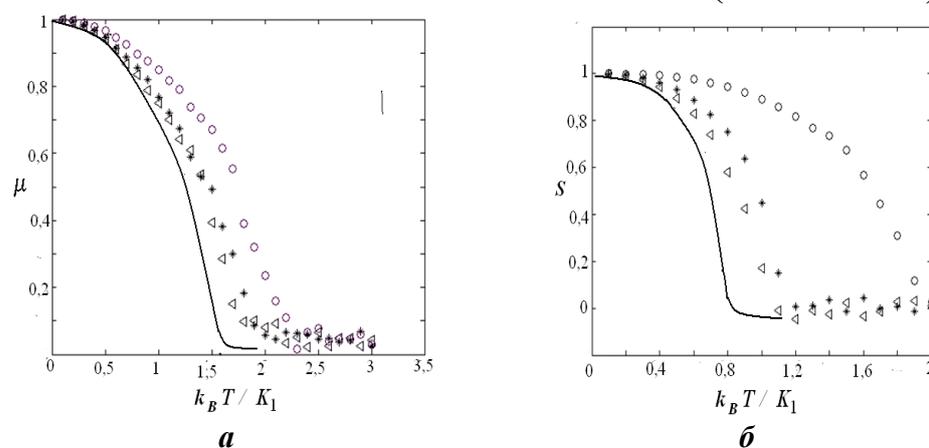


Рис. 5. Зависимости параметра дальнего ориентационного порядка от приведенной температуры для систем с дипольными (а) и квадрупольными (б) взаимодействиями при различных значениях глубины потенциальной ямы: $\varepsilon = 0,1 K_{20}$ (о), K_{20} (*), K_{20} (Δ), сплошные кривые – параметры порядка, вычисленные в модели Готлиба

Выводы

В модели Готлиба предполагается, что расстояние между цепями в полимерных системах является постоянным. Это утверждение является справедливым при достаточно большом значении глубины потенциальной ямы в потенциале Леннарда-Джонса. Однако при ее уменьшении или увеличении температуры/константы межцепных взаимодействий ориентационный порядок и расстояние между полимерными цепями увеличиваются, что приводит к смещению точки фазового перехода в сторону более высоких температур.

Список литературы

1. Грищенко А.Е. Механооптика полимеров. СПб.: Из-во СПбГУ, 1996. 194 с.
2. Lifshitz I.M., Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R. //Rev. Modern Phys. 1978. V. 50. P. 683.
3. Максимов А.В., Максимова О.Г. // Высокомогл. соед. Сер. А. 2003. Т. 45, № 9. С. 1476–1468.
4. Готлиб Ю.Я., Карпов Е.А., Медведев Г.А. // Высокомогл. Соед. Сер. А. 1989. Т. 31, № 5. С. 1043–1047.
5. Готлиб Ю.Я., Баранов В.Г., Максимов А.В. // Высокомогл. соед. Сер. А. 1985. Т. 27, № 2. С. 312–318.

INFLUENCE OF LENNARD-JONES POTENTIAL ON THE ORIENTATIONAL ORDER OF POLYMER SYSTEMS

O.G. Maksimova

Cherepovets State University, Cherepovets

For the study of the orientation order and phase transitions in ferroelectric and liquid crystal polymer systems, Gotlib's model has been modified. Both orientation and deformation interactions are taken into account in this model. Dependencies of long-range orientational order versus the temperature are calculated for different values of the interchain interaction constants and the depth of the Lennard-Jones potential well. It has been shown that the increase in the depth of the potential well results to the shift of the phase transition point.

Keywords: *orientational order, phase transition, ferroelectric, liquid crystal, Monte-Carlo method.*

Об авторе:

МАКСИМОВА Ольга Геннадьевна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики, Череповецкий государственный университет, e-mail: og62@mail.ru

Поступила в редакцию 17 марта 2017 г.

УДК 544.22

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Ru КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА

А.Е. Филатова, И.Ю. Тямина, А.И. Сидоров, А.В. Быков,
В.Г. Матвеева, Э.М. Сульман, М.Е. Григорьев

Тверской государственной технической университет, г. Тверь

Работа посвящена исследованию физико-химических свойств Ru катализаторов на основе сверхсшитого полистирола. Была разработана методика синтеза Ru-содержащих катализаторов на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола. Был проведен широкий спектр физико-химических исследований полученных катализаторов.

Ключевые слова: *сверхсшитый полистирол, катализаторы, рутениевые катализаторы, наночастицы рутения.*

Сверхсшитый полистирол (СПС) является первым представителем нового класса полимерных сеток, что обусловлено его уникальной топологией и рядом необычных свойств [1; 2]. Жесткие сверхсшитые полимеры обладают весьма большой внутренней поверхностью, обычно 1000 – 1500 м²/г, а также способностью к набуханию в любой жидкой среде, в том числе и в осадителях для исходного полимера [3]. СПС способен контролировать рост наночастиц металла внутри своих полостей. Это обстоятельство является чрезвычайно перспективным для создания новых каталитических систем на основе данного полимера [4–7]. В этом случае СПС играет роль как наноструктурированной матрицы для контроля за ростом частиц, так и носителя для каталитически активных частиц. Матрица СПС, использованная в данной работе (MN 270, без функциональных групп) для формирования наночастиц Ru, обладает следующими характеристиками: формальная степень сшивки 200%, внутренняя поверхность 1250 м²/г, узкое распределение пор по размерам с максимумом около 4 нм, - размер гранул полимера от 0.2 до 0.4 мм. Для исследования физико-химических свойств катализатора на основе СПС были синтезированы рутенийсодержащие катализаторы с разным содержанием рутения. Схема синтеза катализатора отражена на рис. 1. Полученные катализаторы были протестированы в следующих каталитических системах: гидрирование D-сорбита, гидрирование D-глюкозы [4], гидрогенолиз целлюлозы [5; 6] и гидрирование нитробензола [7]. Для изучения физико-химических свойств синтезированных катализаторов были проведены следующие исследования: термогравиметрический анализ носителей, рентген-

фотоэлектронный анализ и исследование методом ИК-спектроскопии, анализ удельной поверхности и пористости катализатора.



Р и с . 1 . Синтез Ru-содержащих катализаторов

Исследования рутенийсодержащих катализаторов на основе СПС методом ИК-спектроскопии показали, что полученные спектры находятся в соответствии со спектром сверхсшитого полистирола, представленного в литературных данных [8; 9]. Сравнение ИК-спектров не восстановленного и восстановленного катализаторов ещё раз подтверждает стабильность носителя.

Были проведены исследования используемого катализатора методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Результаты анализа поверхности образцов катализаторов показывают практически полное отсутствие хлора на поверхности зерна катализатора, что говорит о полном превращении прекурсора (Ru(OH)Cl_3) в соединение, не содержащее хлор. Одновременно с этим наблюдается увеличение содержания кислорода более чем на 22 % ат. по сравнению с исходной матрицей. Поскольку полимерная матрица в достаточной степени химически инертна, можно предположить, что большая часть кислорода, вошедшая в состав восстановленного катализатора, принадлежит соединению рутения. Так как для всех катализаторов на поверхности Ru присутствует в двух валентных состояниях Ru(0) и Ru(IV), то это дает основания говорить о формировании двух типов активных центров.

Определение удельной поверхности и пористости синтезированного катализатора было проведено методом низкотемпературной адсорбции азота. При использовании данного метода были получены изотермы адсорбции–десорбции образцов и значения их удельной поверхности. Полученные результаты показали,

что изотерму низкотемпературной адсорбции–десорбции для 3 % Ru СПС MN 270 можно отнести к I (H4) типу. Изотерма низкотемпературной адсорбции – десорбции для СПС MN 270 так же соответствует I (H4) типу. Такие изотермы характеризуются большой величиной микропористости. Как видно из полученных данных, эти изотермы характеризуются петлей гистерезиса, которая указывает на то, что при синтезе исследуемых катализаторов происходит процесс блокировки пор формирующимися Ru-содержащими частицами, что, в свою очередь, приводит к затруднению испарения адсорбата из пор, после его капиллярной конденсации, при понижении относительного давления P_s/P_0 (рис. 2).

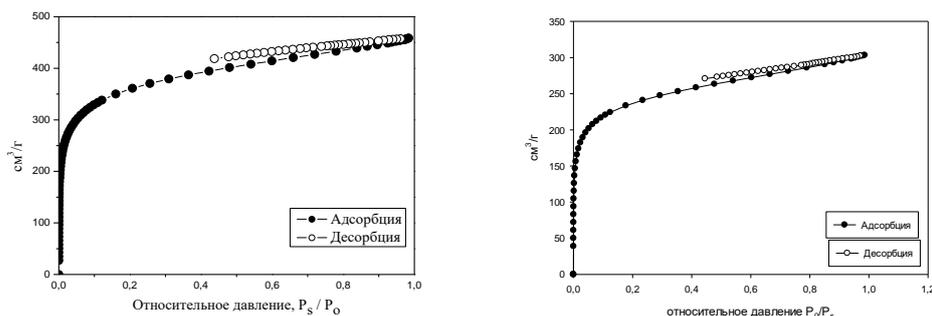


Рис. 2. Изотерма низкотемпературной адсорбции–десорбции азота исходного носителя для СПС MN 270 (а) и исследуемого катализатора 3 % Ru СПС MN 270 (б)

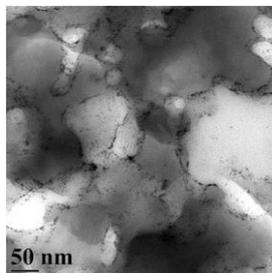


Рис. 3. ПЭМ изображение образца катализатора 3 % Ru СПС MN 270

Определение среднего диаметра частиц металла активной фазы и распределение их в объеме катализатора осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии. ПЭМ изображение представлено на рис. 3. Средний диаметр рутенийсодержащих частиц составил 1.4 ± 0.3 нм. Обработка полученных данных позволила построить количественное распределение частиц в зависимости от их размера в виде гистограммы (рис. 4). Результат свидетельствует о достаточно узком распределении частиц в пределах от 0.9 до 1.9 нм. Для исследования структуры наночастиц металла пользовались

режимом высокого разрешения. На рис. 5 показано изображение высокого разрешения Ru-содержащей наночастицы в условиях дефокусировки объективной линзы, близкой к шерцеровской. Проанализировав представленное изображение, можно отметить, что металлосодержащая наночастица имеет вытянутую эллипсоидную форму с размерами около 1×2 нм.

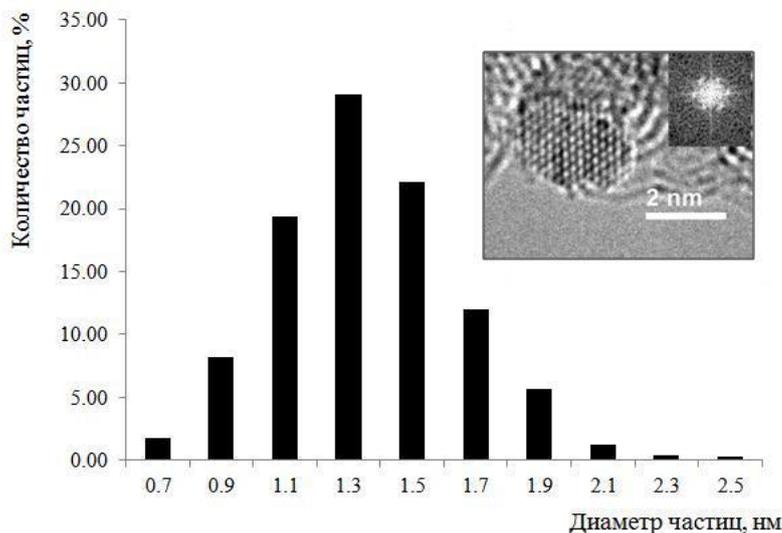


Рис. 4. Количественное распределение частиц от их размера, изображение высокого разрешения и Фурье-картины, полученные для отдельной рутенийсодержащей частицы катализатора 3 % Ru/СПС MN 270

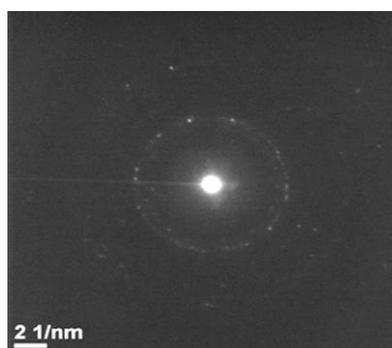


Рис. 5. Электроннограмма, полученная от Ru-содержащей наночастицы катализатора 3 % Ru/СПС MN 270

Фазовый состав образца определяли методом электронографии. Особенностью электронографического исследования является наблюдение дифракционных картин с большой площади (≈ 0.5 мм²). Это позволяет тестировать однофазность синтезируемого вещества с большой выборкой материала, сопоставимой при исследовании методом порошковой рентгеновской дифракции. Сделанные электронограммы

для Ru-содержащей частицы (рис. 5) представляют собой набор круговых дифракционных колец с равномерным распределением интенсивности. Это соответствует дифракции электронов на поликристаллической структуре с изотропным распределением ориентаций кристаллов (отсутствие текстуры).

Кроме того, был проведен ряд экспериментов, которые показали высокую стабильность катализатора при его пятикратном использовании в различных химических процессах [4–7]. Физико-химические исследования носителей и катализаторов показали, что формирование Ru-содержащих наночастиц происходит в микро-, мезопорах и в приповерхностных слоях полимерного носителя. Сформированные наночастицы имеют смешанную природу и содержат как Ru(0) так и соединения Ru(IV). Установлено, что наиболее эффективный катализатор Ru/СПС MN 270, а наночастицы активной фазы монодисперсны и имеют средний диаметр 1.4 ± 0.3 нм.

Работа была выполнена в рамках проектов 16-38-00-342, 15-38-20345, 16-08-00401, 15-08-00455, финансируемых РФФИ, и 13-08-00126, финансируемого РНФ.

Список литературы

1. Griggs L.P., Post A., White E.R. et al. // *Anal. Biochem.* 1971. V.43. P. 369–381.
2. Царев Н.И., Царев В.И., Катраков И.Б. Практическая газовая хроматография: уч.-мет. пособие для студ. хим. ф-та по спецкурсу «Газохроматографические методы анализа». Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2000. 156 с.
3. Givry S., Christophe Bliard Ch., Duchiron F. // *Carbohydr. Res.* 2007. V. 342. P. 859-864.
4. Григорьев М.Е. Исследование катализатора Ru/полимерная матрица в жидкфазном гидрировании D-глюкозы до D-сорбита: дис. ... канд. хим. наук. Тверь, 2012. 145 с.
5. Филатова А.Е. Физико-химические основы гидрогенолиза целлюлозы: дис. ... канд. хим. наук. Тверь, 2016. 126 с.
6. Манаенков О.В., Макеева О.Ю., Филатова А.Е. и др. // *Научно-техн. вестн. Поволжья.* 2012. № 6. С. 54–58.
7. Ракитин М.Ю., Долуда В.Ю. Тянина А.А. и др. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика.* 2016. Т. 1, С № 3. 10–16.
8. Pastukhov A.V., Tsyurupa M.P., Davankov V.A. // *Polym. Sci. Part B.* 1999. V. 37. P. 2324-2333.
9. Buyi L., Su F., Luo H., Liang L., Tan B. // *Microp. Mesop. Mat.* 2011. V. 138. P. 207–214.

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF Ru CATALYSTS ON THE BASIS OF HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE

A.E. Filatova, I.Yu. Tiamina, A.I. Sidorov, A.V. Bykov, V.G. Matveeva, E.M. Sulman, M.E. Grigoriev

Tver State Technical University, Tver

The work is devoted to investigation of physicochemical properties of Ru catalysts on the basis of hypercrosslinked polystyrene. Methodology was developed for the synthesis of Ru-containing catalysts based on polymeric matrix hypercrosslinked polystyrene. Was held a wide range of physicochemical studies of the resulting catalysts.

Keywords: hypercrosslinked polystyrene, catalysts, ruthenium catalysts, nanoparticles ruthenium.

Об авторах:

ФИЛАТОВА Анастасия Евгеньевна – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет (ТвГТУ), e-mail: afilatowa@mail.ru

ТЯМИНА Ирина Юрьевна – инженер кафедры биотехнологии и химии, ТвГТУ

СИДОРОВ Александр Иванович – кандидат химических наук, профессор кафедры биотехнологии и химии, ТвГТУ.

БЫКОВ Алексей Владимирович – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, ТвГТУ.

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры биотехнологии и химии, ТвГТУ

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой биотехнологии и химии, ТвГТУ, e-mail: sulman@online.tver.ru.

ГРИГОРЬЕВ Максим Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, ТвГТУ.

Поступила в редакцию 25 января 2017 г.

УДК 631.861.871

АНАЛИЗ КИНЕТИКИ ФЕРМЕНТАТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ БИОКАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА АМИНОКИСЛОТ В ХОДЕ БИОКОНВЕРСИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

В.П. Молчанов, Ю.Ю. Косивцов, М.Г. Сульман, К.М. Хуснутдинова

Тверской государственной технический университет, г. Тверь

В статье рассмотрены вопросы кинетического моделирования и оптимизации ферментативных процессов биокаталитического синтеза свободных аминокислот в ходе биоконверсии органического сырья.

Ключевые слова: кинетическое моделирование, оптимизация биокаталитического синтеза, синтез свободных аминокислот, биоконверсия.

Одними из важнейших задач, при решении которых применяется кинетическое моделирование ферментативных процессов, являются исследование и разработка новых технологий и проектирование новых производств, оптимизация отдельных аппаратов и технологических схем, разработка методов управления процессами биоконверсии и их автоматизация [1]. Существует два основных подхода к моделированию процессов биоконверсии: физико-химический и математический.

Физико-химическое моделирование позволяет исследовать процессы, сущность которых мало изучена, проводить на моделях большое количество измерений, которые невозможно осуществить в обычных условиях, оно требует меньших затрат и менее опасно для окружающей среды, чем промышленные эксперименты.

Для оптимизации и управления современными процессами биоконверсии, разработки новых процессов недостаточно физико-химического моделирования, необходимо создание математических моделей, в основу которых положены знания о взаимосвязи большого числа физико-химических, биохимических и микробиологических факторов. Математическая модель этой сложной системы должна включать описание разных по природе объектов и явлений: клеток и их популяций, их взаимодействие с параметрами культивирования, химических превращений, массообмена, гидродинамики, теплообмена и др. Модель также должна учитывать возможность управления процессом биоконверсии.

При моделировании биоконверсии процесс рассматривают как сложную систему, анализируя ее методом декомпозиции, т. е. выделяя ряд подсистем меньшей сложности. Методами биокинетики строятся

модели различных явлений, присущих данным процессам: тепло- и массообмена, кинетики биохимических превращений, роста популяции, причем другие параметры процесса рассматриваются как внешние. Биокинетика как отрасль современной физической химии и молекулярной биологии ставит своей задачей исследование молекулярных механизмов, определяющих динамику биологических процессов [2]. В первую очередь для определения механизмов биопревращений проводят кинетический эксперимент по измерению концентрации одного из веществ с течением времени и в зависимости от ряда наиболее информативных параметров (температуры, влажности, порозности, pH и др.). Результатом кинетического эксперимента являются кинетические кривые (обычно графики зависимости концентрации веществ от времени процесса), которые отражают качественные изменения концентраций веществ, происходящих в ходе биопревращений. Количественное описание изменений становится возможным при помощи дифференциальных и интегральных кривых.

В основу большинства кинетических моделей ферментативных процессов положено допущение о периодическом росте клеточной популяции, при котором в биореактор в ходе всего процесса ничего не добавляется и из него ничего не выделяется (за исключением газов). Для типичного периодического процесса (*in vitro*) число живых клеток изменяется во времени. При этом на кривой роста можно выделить ряд основных переходных состояний, именуемых фазами:

1. Лаг-фаза (фаза задержки, латентная фаза), в течение которой численность популяции практически не меняется. В этот период не наблюдают сколько-нибудь заметного увеличения концентрации продуктов ферментативных превращений.
2. Фаза экспоненциального роста, для которой характерен быстрый рост популяции клеток и продуктов клеточного метаболизма.
3. Стационарная фаза. Наблюдается вслед за фазой замедления роста, при этом число клеток, достигнув максимума, практически не меняется.
4. Фаза отмирания культуры, в которой преобладают процессы гибели клеток. Зачастую для фазы отмирания характерно экспоненциальное снижение численности микроорганизмов.

В ферментативных процессах важную роль может играть любая из фаз. Так, при разработке процесса одной из задач может быть сокращение до минимума продолжительности лаг-фазы и достижение максимальной длительности фазы экспоненциального роста (и скорости роста клеток в этой фазе); вторая цель, в свою очередь, достигается путем искусственного торможения перехода к стационарной фазе.

Экспоненциальный рост заканчивается, когда одна из важных переменных процесса (например, концентрация питательного вещества

– лимитирующего субстрата или токсина) достигает уровня, не обеспечивающего дальнейший рост клеток.

Согласно этим допущениям строятся модели биосинтеза или биодegradации тех или иных органических соединений в ходе ферментации. Многие из существующих моделей поддерживаются системами уравнений на основе модификаций уравнения Моно [3].

К числу наиболее ценных компонентов, образующихся в ходе биоконверсии органического сырья, по праву относят свободные аминокислоты. В связи с этим выявление в продуктах ферментации микроорганизмов, синтезирующих аминокислоты (аминокислотсинтетиков), можно рассматривать в качестве опосредованного способа определения потенциальной ценности конечного продукта, рекомендуемого к использованию в качестве удобрения или кормовой добавки. В проведенных экспериментах относительное содержание аминокислотсинтетиков достигало высоких значений в ходе всего процесса, что дало основания предполагать накопление в конечном продукте мономеров белковой субстанции (аминокислот) и сделать вывод о перспективности исследуемого процесса. В свою очередь, кинетическое моделирование роста группы аминокислотсинтезирующих микроорганизмов приобретает особую ценность для изучения и оптимизации процесса биоконверсии органического сырья с целью получения конечного продукта, максимально обогащенного свободными аминокислотами. Ввиду того что в процессе инкубации популяция аминокислотсинтетиков большую часть времени находится в стадии экспоненциального роста, для получения математического описания может быть использовано классическое уравнение Моно:

$$\mu = \frac{\mu_m \times S}{K_s + S}, \quad (1)$$

где μ – удельная скорость роста, 1/час; μ_m – максимальная скорость роста, 1/час; S – концентрация лимитирующего субстрата в массовых процентах; K_s – постоянная сродства субстрата к микроорганизму.

В качестве лимитирующего субстрата обычно выступает наиболее важный компонент среды, обеспечивающий биосинтетические основы метаболизма и регулирующий в той или иной степени скорость роста микробной культуры [4]. Обнаруженная зависимость скорости развития популяции аминокислотсинтетиков от концентрации в смеси биостимуляторов (солей аскорбиновой кислоты) позволяет сделать предположение о том, что именно эти вещества играют роль лимитирующего субстрата.

Определение кинетических параметров уравнения Моно (максимальной скорости роста и константы сродства субстрата к

микроорганизму) может быть произведено путем линеаризации опытных данных в двойных обратных координатах в соответствии со следующим соотношением:

$$\frac{1}{\mu} = \left(\frac{K_s}{\mu_m} \right) \left(\frac{1}{S} \right) + \left(\frac{1}{\mu_m} \right) \quad (2)$$

Исходные данные для построения графиков в координатах уравнения (2) содержатся в табл. 1. Следует отметить, что для решения поставленной задачи могут быть использованы только те значения удельной скорости роста, которые достигаются при внесении в исходную смесь биостимуляторов в концентрациях, не превышающих оптимальные, поскольку дальнейшее повышение содержания аскорбинатов приводит к описанному ранее эффекту ингибирования популяции.

Таблица 1

Удельная скорость роста аминокислотсинтезирующих микроорганизмов при внесении различных биостимуляторов

Вносимый аскорбинат	Удельная скорость роста при добавлении аскорбината в концентрации, 1/час				
	0.025 %	0.030 %	0.045 %	0.070 %	0.090 %
Аскорбинат Са	0.0100	0.0130	0.0151	0.0114	0.0112
Аскорбинат К	0.0051	0.0054	0.0072	0.0049	0.0041
Аскорбинат Со	0.0058	0.0062	0.0069	0.0059	0.0046
Аскорбинат Zn	0.0166	0.0168	0.0175	0.0170	0.0166
Аскорбинат Fe	0.0100	0.0115	0.0164	0.0097	0.0081

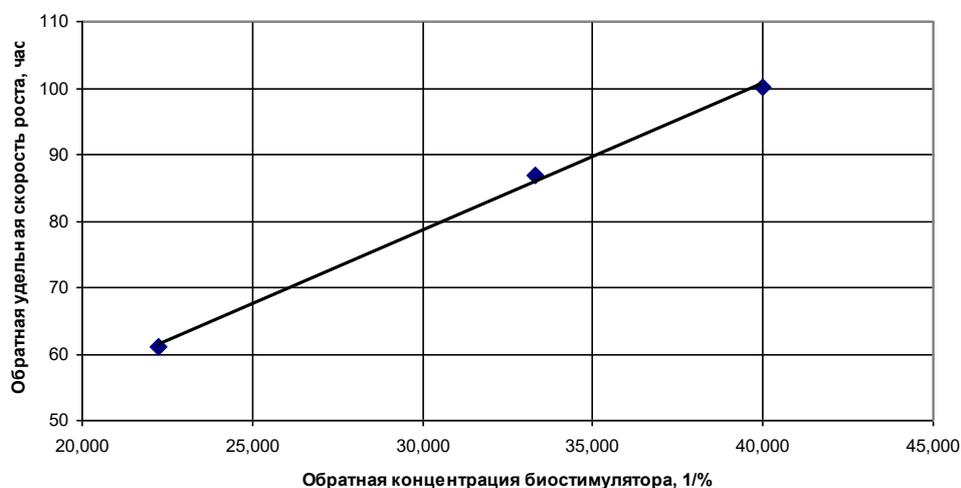


Рис. 1. Определение параметров уравнения Моно в опытах с аскорбинатом железа

Для примера на рис. 1 приведен график зависимости удельной скорости роста аминокислотсинтетиков от концентрации

биостимулятора в двойных обратных координатах уравнения Моно для экспериментов с использованием аскорбината железа. Видно, что в указанном случае имеет место высокая степень линеаризации данных. Аналогичная картина наблюдается и при внесении других биостимуляторов, что подтверждает правильность гипотезы о возможности использования содержания аскорбинатов в качестве концентрации лимитирующего развитие культуры субстрата.

При помощи соотношения (2) были определены кинетические параметры роста аминокислотсинтезирующих микроорганизмов при добавлении к исходной смеси различных солей аскорбиновой кислоты. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Таблица 2

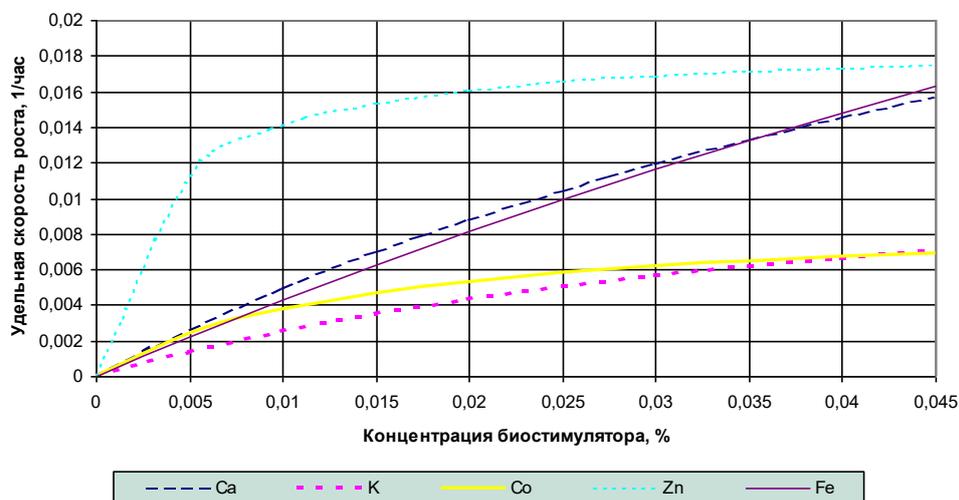
Кинетические параметры роста аминокислотсинтетиков при добавлении различных биостимуляторов

Вносимый аскорбинат	Максимальная скорость роста, 1/час	Константа сродства субстрата к микроорганизму, %
Аскорбинат Со	0.009	0.014
Аскорбинат К	0.015	0.049
Аскорбинат Са	0.042	0.077
Аскорбинат Zn	0.019	0.003
Аскорбинат Fe	0.082	0.180

Представленные данные показывают, что, например, при внесении аскорбината железа максимальная скорость роста культуры имеет наибольшее значение, тем не менее высокое значение константы сродства субстрата к микроорганизму в этом случае в соответствии с уравнением (1) снижает реально достигаемые в ходе инкубации скорости развития популяции аминокислотсинтетиков. Для более наглядного анализа полученных значений кинетических параметров на рис. 2 приведены графики в координатах уравнения Моно, характеризующие процесс микробного развития при добавлении солей аскорбиновой кислоты различных металлов.

Видно, что при использовании аскорбината цинка стабильно высокие значения удельных скоростей роста наблюдаются в широком диапазоне концентрации биостимулятора, но применение аскорбината железа потенциально более эффективно с точки зрения развития популяции аминокислотсинтетиков. Вместе с тем в последнем случае достижение высоких значений скорости роста резко ограничивается при повышении содержания стимулятора ввиду наличия ингибирующего эффекта. В этой связи не исключено, что в дальнейшем имеет смысл провести масштабные поисковые исследования для нахождения другого биологически активного вещества, содержащего катионы железа, которое при добавлении к исходной смеси не будет вызывать ингибирования и позволит тем самым более существенно

интенсифицировать развитие популяции аминокислотсинтезирующих микроорганизмов. Однако следует подчеркнуть, что указанные выше эксперименты могут привести к положительному результату только в том случае, если наблюдаемое угнетение микробного роста обусловлено действием кислотного остатка вносимых в смесь аскорбинатов, а не катионов металлов, входящих в состав этих биостимуляторов.



Р и с . 2. Кинетика роста аминокислотсинтетиков в координатах уравнения Моно

В ходе проведенных исследований влияния различных аскорбинатов на процесс биоконверсии органического сырья был выявлен целый ряд закономерностей, в соответствии с которыми в ферментируемой смеси происходит образование и накопление свободных аминокислот, а также развитие популяции микроорганизмов, осуществляющих процесс биоферментации. Кроме того, были определены оптимальные условия проведения биоконверсии, поддержание которых приводит к наибольшему росту численности аминокислотсинтезирующих микроорганизмов и к достижению максимальной концентрации аминокислот по окончании инкубации, что обуславливает образование ценного продукта ферментации, приближенного по своим свойствам к высокоэффективным удобрениям и кормовым добавкам. Следует подчеркнуть, что найденные оптимальные условия не являются универсальными, т. е. для получения продуктов биоконверсии с другими заданными свойствами необходимо проведение исследований по определению таких условий, которые будут наиболее благоприятными для преимущественного развития в смеси целевых микробиологических процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-08-00256).

Список литературы

1. Осадочная А.И., Подгорский В.С., Семенов В.Ф. Биотехнологическое использование отходов растениеводства. Киев: Наукова думка, 1990. 183 с.
2. Березин И.В., Варфоломеев С.Д. Биокинетика. М.: Наука, 1979. 310 с.
3. Косивцов Ю.Ю. Математическое моделирование процессов гидрирования в синтезе витаминов: дис. ... канд. техн. наук. Тверь, 1996. 129 с.
4. Варфоломеев С.Д., Калюжный С.В. Биотехнология: кинетические основы микробиологических процессов. М.: Высш. Шк., 1990. 296 с.

KINETIC ANALYSIS OF THE ENZYMATIC BIOCATALYTIC PROCESSES FOR THE SYNTHESIS OF AMINO ACIDS IN THE COURSE OF BIOCONVERSION OF ORGANIC RAW MATERIALS

V.P. Molchanov, Yu.Yu. Kosivtsov, M.G. Sulman, K.M. Husnutdinova

Tver State Technical University, Tver

In the article the questions of kinetic modeling and optimization of enzymatic processes of biocatalytical synthesis of free amino acids in the course of bioconversion of organic raw materials.

Keywords: *kinetic modeling, optimization of biocatalytic synthesis, synthesis of free amino acids, bioconversion.*

Об авторах:

МОЛЧАНОВ Владимир Петрович – кандидат химических наук, доцент кафедры стандартизации, сертификации и управления качеством Тверского государственного технического университета (ТвГТУ), e-mail: science@science.tver.ru

КОСИВЦОВ Юрий Юрьевич – доктор технических наук, профессор кафедры стандартизации, сертификации и управления качеством ТвГТУ, e-mail: kosivtsov@science.tver.ru

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор, заместитель проректора по научной работе ТвГТУ, e-mail: sulman@online.tver.ru

ХУСНУТДИНОВА Кристина Маратовна – студентка химико-технологического факультета ТвГТУ, e-mail: huskris95@gmail.com

Поступила в редакцию 22 августа 2017 г.

УДК 631.861.871

ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩИХ СПОСОБОВ БИОКОНВЕРСИИ ТОРФОНАВОЗНЫХ СМЕСЕЙ И ОТХОДОВ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В.П. Молчанов, М.Г. Сульман, Е.И. Шиманская, Ю.Ю. Косивцов

Тверской государственной технической университет, Тверь

В статье представлены результаты экспериментов по исследованию влияния отходов пищевой промышленности на процесс биоконверсии органического сырья, на кинетику накопления биологически активных веществ, состав продуктов биокаталитической конверсии, синтез ферментов и показатели ферментативной активности.

***Ключевые слова:** биоконверсия, отходы пищевой промышленности, сельскохозяйственные отходы, торфонавозные смеси, утилизация отходов, ресурсосберегающие технологии, экологически чистые технологии, органические удобрения.*

Одним из важных направлений биотехнологии является разработка способов утилизации отходов животноводческих комплексов и отходов пищевой промышленности [1; 2], их обезвреживания и сохранения в качестве эффективных удобрений [3]. Целесообразность осуществления таких процессов определяют главным образом экономические и технические факторы. Продукты, полученные биотехнологическими методами, выгодно отличаются от традиционных химических тем, что сырьем для их получения служат возобновляемые материалы животного и растительного происхождения, а также отходы различных производств [4; 5]. Экономические и экологические вопросы этих проблем определяют актуальность разработки эффективных биотехнологических способов переработки отходов животноводческих комплексов и пищевой промышленности с целью их обезвреживания и получения практически ценных продуктов [6].

В настоящее время разработаны биотехнологические способы получения органических удобрений на основе компостирования отходов сельского хозяйства и кормовых продуктов на основе отходов пищевой промышленности [7–9]. Проведенные ранее на базе Регионального технологического центра Тверского государственного университета совместно с Всероссийским научно-исследовательским институтом мелиорированных земель исследования показали возможность получения удобрения биоконверсией торфонавозной

смеси при повышенной температуре и аэробно-анаэробных условиях. Однако оптимальные режимы процесса исследованы не были. Таким образом, определение параметров биоконверсии является весьма актуальной задачей как с научной, так и с практической точки зрения.

Предметом исследований в данной работе являлся ресурсосберегающий процесс биоконверсии целлюлозолигниновых субстратов с добавками отходов пищевой промышленности и биологически активных соединений под действием микроорганизмов, первоначально находящихся в отходах животноводства (навозе). В проведенных экспериментах изучалось влияние на процесс биоконверсии отходов пищевых производств, являющихся наиболее крупномасштабными для Тверской области и города Твери: молокоперерабатывающей промышленности, крахмалопаточного и хлебопекарного производства. В качестве отходов молокоперерабатывающей промышленности был взят обрат после сепарации молока, крахмалопаточного производства – картофельная мезга и хлебопекарного – сухари. Первоначально отходы добавляли в количестве 5 % (масс.) к общей массе смеси.

Исследования проводились при аэробно-анаэробном протекании процесса, зарекомендовавшим себя как более эффективным, при следующих условиях:

Соотношение торф:навоз	50/50	
pH	7,0	
Аэрация	Периодичность	24 часа
	Продолжительность	30 минут
Продолжительность процесса	Инкубации	60 часов
	Пастеризации	48 часов
	Температура	
	Инкубации	37 °C
	Пастеризации	80 °C

Из полученных экспериментальных данных, приведенных в табл.1, видно, что наиболее активными добавками по продуктивности оказались отходы хлебопекарной промышленности, которые, вероятно, содержат высокоактивные стимуляторы роста микроорганизмов: питательные вещества из разрушенных дрожжевых клеток, углеводы, белки и т.д. Величина продуктивности увеличивается в 1,5 раза по сравнению с опытом без внесения добавок. В то же время обрат молока и картофельная мезга, несмотря на высокое содержание питательных веществ, не оказали высокого активирующего действия, что вероятно связано с тем, что они содержат большое количество влаги, из-за которой общая влажность смеси становится выше "критической" для микроорганизмов – продуцентов аминокислот (табл. 2), что

подтверждается микробиологическими исследованиями. Так, численность микроорганизмов в случае добавок обратного молока и картофельной мякоти значительно ниже, чем при добавлении хлебопекарных отходов, а в случае добавок картофельной мякоти оно ниже количества микроорганизмов при отсутствии добавок, т. е. добавки отходов крахмалопаточной промышленности оказывают ингибирующее действие.

Таблица 1
Выход аминокислот при аэробно-анаэробной биоконверсии смеси с добавками отходов пищевых производств

Вид добавки	Выход аминокислот, г/100 г асв	Продуктивность процесса, г/100 г асв/час
Без добавок*	2.51	0.04
Отходы хлебопекарной промышленности	4.17	0.06
Отходы молокоперерабатывающей промышленности	2.73	0.04
Отходы крахмалопаточного производства	2.25	0.03

*Для сравнения приведены данные без добавок отходов

Таблица 2
Влажность смеси при аэробно-анаэробной биоконверсии с различными добавками

Вид добавки	Влажность, %
Без добавок*	65–67
Отходы хлебопекарной промышленности	64–66
Отходы молокоперерабатывающей промышленности	77–79
Отходы крахмалопаточного производства	74–76

*для сравнения приведены данные без добавок отходов

Таким образом, наиболее эффективно зарекомендовавшими себя оказались отходы хлебопекарной промышленности, поэтому дальнейшие исследования проводились с варьированием количества этого вида добавок. Опыты по варьированию добавок отходов хлебопекарной промышленности проводились с целью определения оптимального состава исходного субстрата для активного роста микроорганизмов и соответственно, более полной переработки смеси и синтеза биологически активных метаболитов – аминокислот.

Количество внесенных отходов варьировали в пределах 3–12 % (масс.) от общей массы смеси. Экспериментальные данные по количеству синтезированных аминокислот и продуктивности представлены в табл. 3. Из табл. 3 видно, что максимальный выход

аминокислот наблюдался при добавлении 10 % (масс.) хлебопекарных отходов, соответственно максимальная продуктивность наблюдалась при этом же количестве добавки. Эти данные также хорошо согласуются с микробиологическими исследованиями: максимальная численность микроорганизмов – продуцентов аминокислот приходится на 10 % добавок причем также в этом опыте наблюдалось увеличение численности аммонификаторов и фосфатмобилизирующих микроорганизмов.

Таблица 3
Выход аминокислот при аэробно-анаэробной биоконверсии смеси при различных количествах добавок отходов хлебопекарного производства

Количество добавки	Выход аминокислот, г/100 г асв	Продуктивность по аминокислотам, г/100 г асв/час
без добавок*	2.51	0.04
3 %	2.82	0.04
5 %	4.17	0.06
8 %	5.42	0.08
10 %	7.48	0.12
12 %	7.28	0.11

*Для сравнения приведены данные без добавок отходов

Данные по динамике ферментативной активности субстрата и конечного продукта (каталазной, уреазной и дегидрогеназной) представлены на рис. 1–3 соответственно (для сравнения на рисунках также представлены изменения активности для аэробно-анаэробной и анаэробной биоконверсии без добавок при остальных равных условиях).

Как видно из рис. 1, при переходе от анаэробного к аэробно-анаэробному типу процесса происходит значительное увеличение каталазной активности (A_k), что подтверждает активизацию аэробной группы микроорганизмов и соответственно показывает активное потребление кислорода. В случае использования добавок хлебопекарных отходов увеличение каталазной активности связано, по-видимому, с увеличением численности микроорганизмов и возрастает пропорционально изменению их количества. Снижение каталазной активности ближе к концу процесса свидетельствует о завершении или замедлении синтетической активности, связанном с обеднением субстрата питательными веществами.

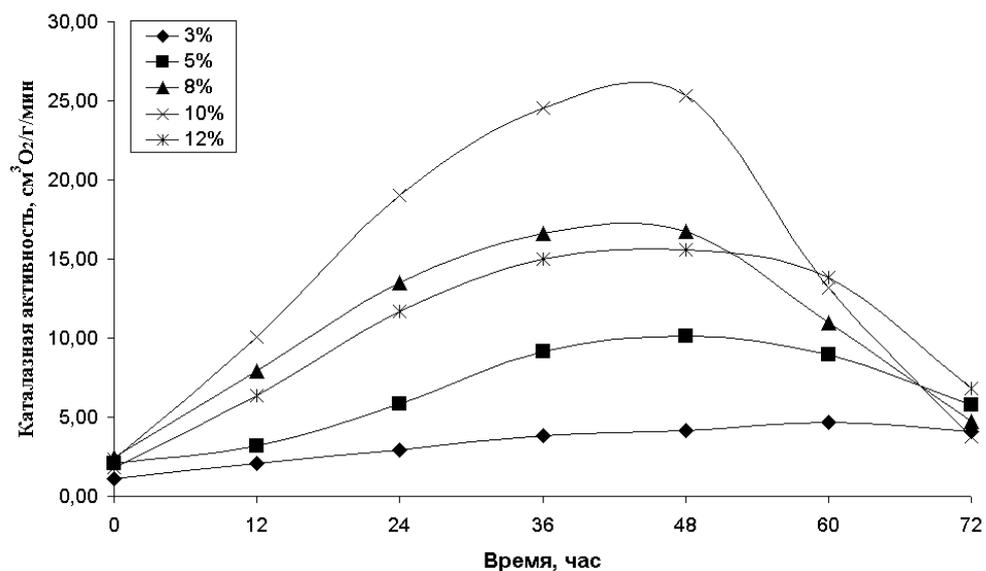


Рис. 1. Изменение каталазной активности (A_k) в ходе аэробно-анаэробной биоконверсии смеси с добавками отходов хлебопекарной промышленности

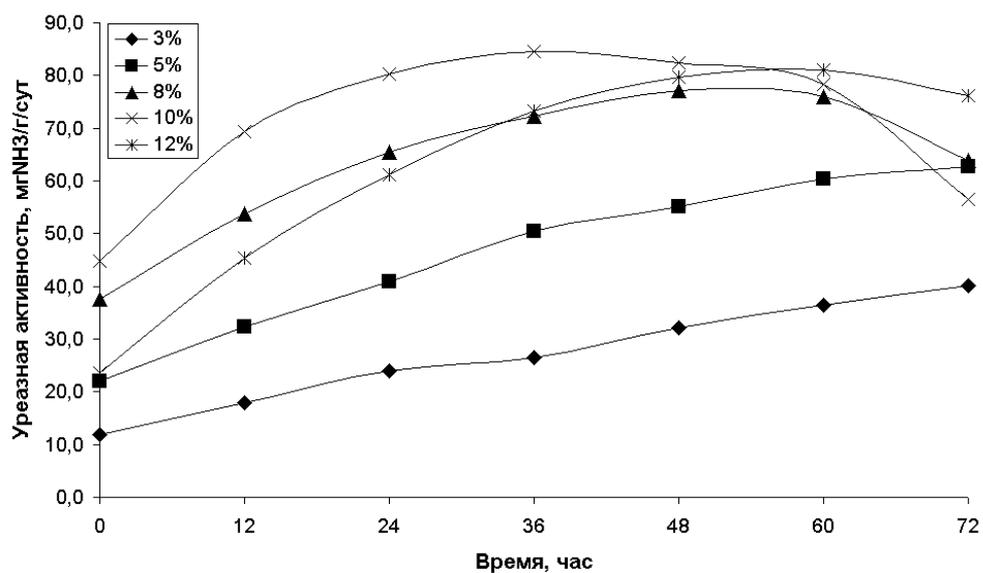


Рис. 2. Изменение уреазной активности (A_u) в ходе аэробно-анаэробной биоконверсии смеси с добавками отходов хлебопекарной промышленности

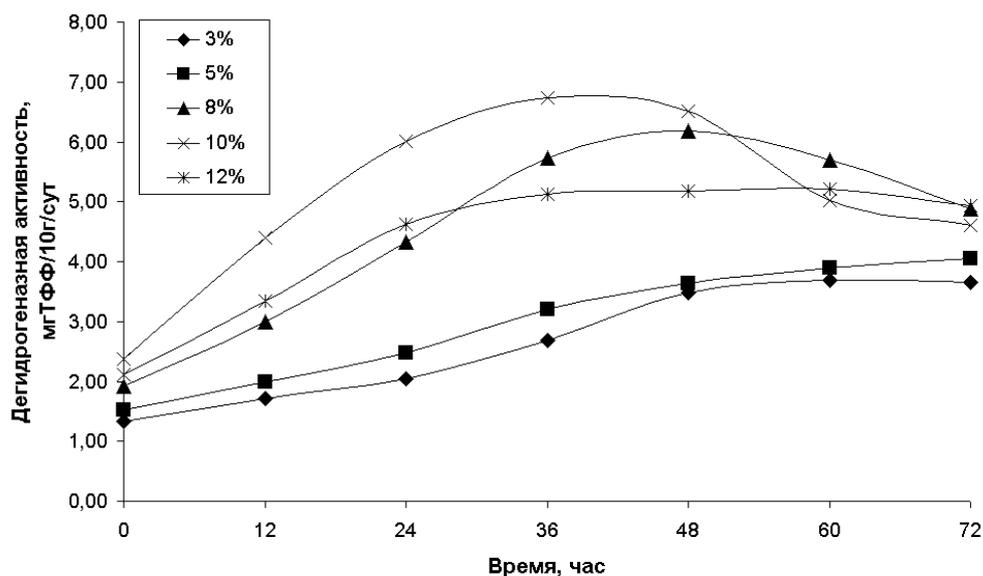


Рис. 3. Изменение дегидрогеназной активности (A_d) в ходе аэробно-анаэробной биоконверсии смеси с добавками отходов хлебопекарной промышленности

Увеличение уреазной активности (A_y) (рис. 2) свидетельствует об активной переработке органического азота, непосредственно входящего в состав молекул аминокислот – в аминогруппу. Большое значение имеет высокий показатель именно уреазной активности, так как в данном случае идет определение активизации азота, входящего в состав аммиака – вещества, близкого по строению к аминогруппе аминокислот. Причем известно, что многие продуценты незаменимых аминокислот обладают уреазной активностью.

Показатель дегидрогеназной активности (A_d) (рис. 3) также имеет огромное значение в биосинтезе и разложении органических веществ, являясь фактором, показывающим изменение энергетики процесса, так как отщепляемый дегидрогеназами водород полностью идет на рост микроорганизмов и биосинтез. Большинство дегидрогеназ относятся к оксидоредуктазам и ускоряют окислительно-восстановительные реакции. Из рис. 3 видно, что в независимости от аэрации и добавок отходов изменение дегидрогеназной активности носит куполообразный характер, увеличиваясь к 36–48 часам непрерывного биосинтеза и снижаясь к 60 часам, что свидетельствует о завершении синтеза, так как, участвуя в реакциях дыхательной цепи микроорганизмов, дегидрогеназы играют ключевую роль в переносе ионов H^+ с помощью кофермента НАД.

Таким образом, в результате проведения исследований получены данные о влиянии отходов пищевой промышленности на процесс

ферментации, на кинетику накопления биологически активных веществ, состав продуктов биокаталитической конверсии, синтез ферментов и показатели ферментативной активности. Полученные данные использованы для определения наиболее эффективных добавок и нахождения их оптимальных концентраций. Выполненные анализы конечного продукта биоконверсии подтверждают возможность его использования в качестве удобрения и премикса при разработке рационов для крупного рогатого скота и сельскохозяйственной птицы [7; 9]. Проведенные исследования позволили осуществить серию лабораторных испытаний процесса биоконверсии растительного сырья и органических отходов на базе Всероссийского научно-исследовательского института мелиорированных земель.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-08-00256).

Список литературы

1. Lu Y.C., Kelly T.C. // *Food Rev. Int.* 2005. V. 11, № 2. P. 255–280.
2. Kishore G.M., Shewmaker C. // *Proc.Nat.Acad.Sci. USA.* 1999. V. 96, № 11. P. 5968–5972.
3. Фактор Г.Л. Система сбыта сельскохозяйственного сырья и продовольствия в капиталистических странах: Обзорная информация. // М.: ВНИИТЭИ агропром, 1998. 54 с.
4. Виестур У.Э., Шмите И.А., Жилевич А.В. Биотехнология. Рига: Зинатне, 1987. 246 с.
5. Karns J.S., Napeman C.J., Mulbry W.W., Ahrens E.H., Shelton D.R. // *Hortscience.* 1998. V. 33, № 4. P. 626–631.
6. Somba Z.C., Powell J.M. // *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 1998. V. 29, № 19–20. P. 2961–2979.
7. Эрнст Л.К. Перспективы использования в животноводстве кормовых продуктов из нетрадиционного сырья // *Нетрадиционные корма и добавки.* Л.: СЗНИИСХ, 1984. С. 3–8.
8. Пономарев А.Ф. Интенсификация кормопроизводства. М.: Росагропромиздат, 1988. 95 с.
9. Тюрина Ж.П., Альман А.В., Десятник А.А. Вторичное растительное сырье и способы улучшения его кормовых качеств. Кишинев: Штиинца, 1989. С. 1–15.

**STUDY AND OPTIMIZATION OF RESOURCE-SAVING
BIOCONVERSION METHODS OF PEAT-MANURE MIXTURES
AND WASTES OF FOOD INDUSTRY**

V.P. Molchanov, M.G. Sulman, E.I. Shimanskaya, Yu.Yu. Kosivtsov

Tver State Technical University, Tver

The article presents the results of experiments investigating the impact of the waste food industry in the process of bioconversion of organic raw materials, on the kinetics of accumulation of biologically active substances, the composition of the products of biocatalytic conversions, synthesis of enzymes and indicators of enzymatic activity.

Keywords: *bioconversion, food industry waste, agricultural waste, peat-manure mixtures, recycling of waste, resource-saving technologies, environmentally friendly technologies, organic fertilizers.*

Об авторах:

МОЛЧАНОВ Владимир Петрович – кандидат химических наук, доцент кафедры стандартизации, сертификации и управления качеством Тверского государственного технического университета (ТвГТУ), e-mail: science@science.tver.ru

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор, заместитель проректора по научной работе ТвГТУ, e-mail: sulman@online.tver.ru

ШИМАНСКАЯ Елена Игоревна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии ТвГТУ, e-mail: shimanskaya-tstu@ya.ru

КОСИВЦОВ Юрий Юрьевич – доктор технических наук, профессор кафедры стандартизации, сертификации и управления качеством ТвГТУ, e-mail: kosivtsov@science.tver.ru

Поступила в редакцию 22 августа 2017 г.

УДК 541.6

ГРАФИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ В ИЗУЧЕНИИ КОРРЕЛЯЦИЙ СТРУКТУРА–СВОЙСТВО ТИОСПИРТОВ

М.Г. Виноградова

Тверской государственной университет, г. Тверь

Построены и проанализированы графические зависимости энтальпии образования тиоспиртов от отдельных факторов химического строения. Найдено, что в одних случаях наблюдается симбатное изменение энтальпии образования топологического индекса (ТИ), это свидетельствует о хорошей корреляции между ними. В других случаях такой корреляции нет.

Ключевые слова: графические зависимости, энтальпия образования, топологические индексы

В теоретико–графовом подходе часто используются графические зависимости. Это в основном зависимости свойства вещества (Р) от числа скелетных атомов или степени замещения. Используются также зависимости свойства вещества (Р) от топологического индекса. Такие зависимости служат ценным дополнением к расчетно-аналитическому исследованию. Они не только наглядно показывают корреляционную способность данного индекса со свойством, но и позволяют выбрать подходящий топологический индекс для аналитического исследования.

Молекула в теоретико-графовом подходе рассматривается в виде молекулярного графа (МГ), в котором вершины соответствуют атомам, а рёбра – химическим связям. При этом рассматриваются только скелетные атомы [1-4]. Графы гетероядерных систем имеют разнотипные вершины и различающиеся рёбра (рис.1).



Рис 1. 2-Пропантиол: а – структурная формула, б – граф молекулы

Графы можно задавать в виде матрицы смежности или матрицы расстояний [2; 4; 5]. При этом элементы матрицы расстояний вершинно-взвешенных графов часто задаются как [3]

$$d_{ij} = \begin{cases} 1 - (6/Z_i), & \text{если } i=j, \\ \sum_{k,l} K_{lm} = \sum_{k,l} (1/B_{lm} \cdot 36/Z_i Z_m), & \text{если } i \neq j, \end{cases}$$

где Z_i – заряд ядра i -го атома; B_{lm} – кратность связи l - m ($B_{lm} = 1, 2, 3, 3/2$ соответственно для простой, двойной, тройной и полуторной связи).

Суммирование проводится по всем связям-ребрам, образующим кратчайшую цепь между i -ой и j -ой вершинами (табл. 1.)

Таблица 1

Значения d_{ii} и K_{lm} для атомов и связей

Атом	d_{ii}	Связь	K_{lm}
C	0	C-C	1
S	0,625	C-S	0,375

Например, для 2- Пропантиола (рис. 1)

	0	1	2	137
1	0	1	0	137
2	1	0	1	137
137	0	1	0	137

В работе рассмотрены, например, такие индексы, как :

- **число Винера**

$$W = \sum_{i \in V} \sum_{j \in V} d_{ij}$$

(d_{ii} , d_{ij} – элементы матрицы расстояний).

- **число W'**

$$W' = \sum_{i \in V} \sum_{j \in V} d_{ij}^2$$

- **индекс Балабана**

$$J = \frac{m}{(\gamma+1)} \sum_{\text{все рёбра}} (D_r D_t)^{-1/2},$$

где m – число рёбер, γ – цикломатическое число графа G (для деревьев равно нулю), D_r – сумма расстояний по строкам (или столбцам) матрицы расстояний D ;

- **индекс Харари**

$$H = \sum_{i \in V} \sum_{j \in V} d_{ij}^3$$

В табл. 2 показаны некоторые ТИ, используемые в работе для построения графических зависимостей.

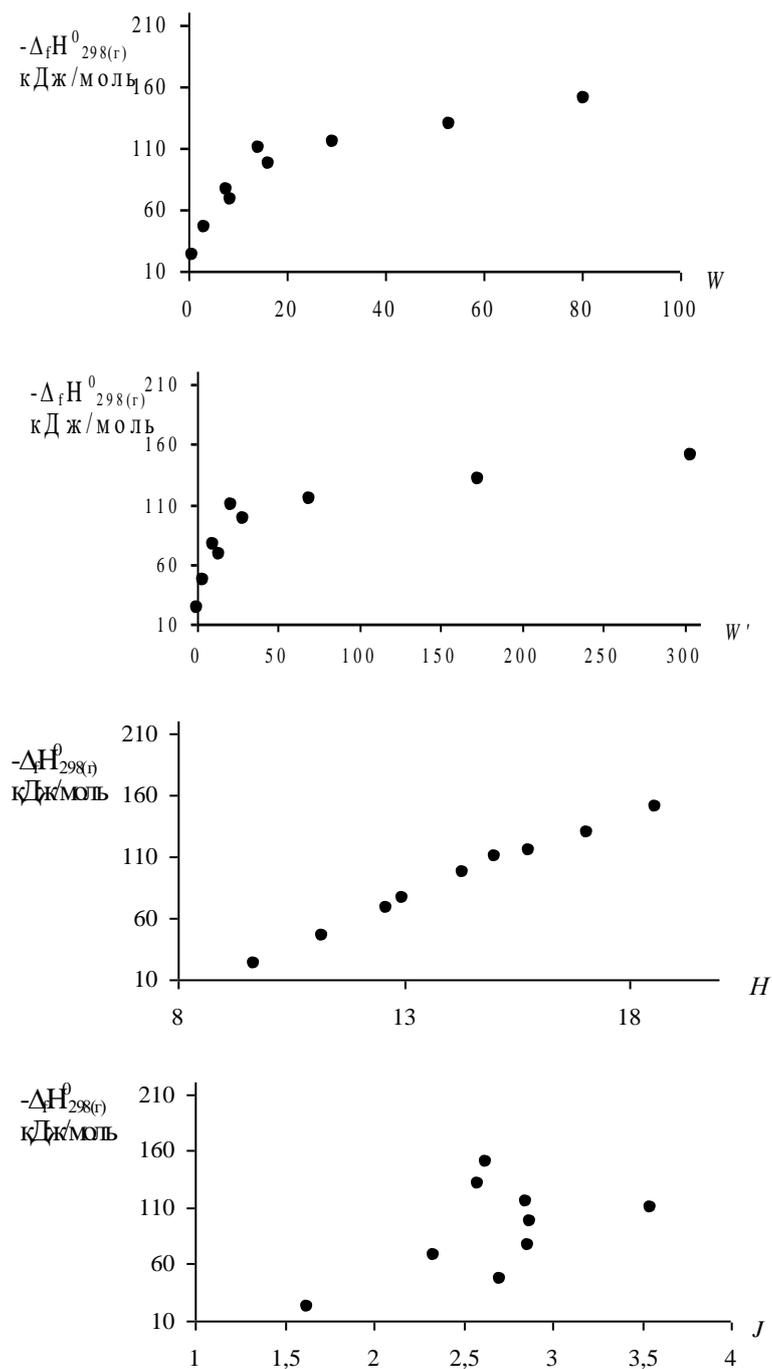


Рис. 2. Зависимости энтальпии образования тиоспиртов (C_1 до C_7) от ряда ТИ (W – числа Винера; индекса W' , H – числа Харари, J – индекса Балабана)

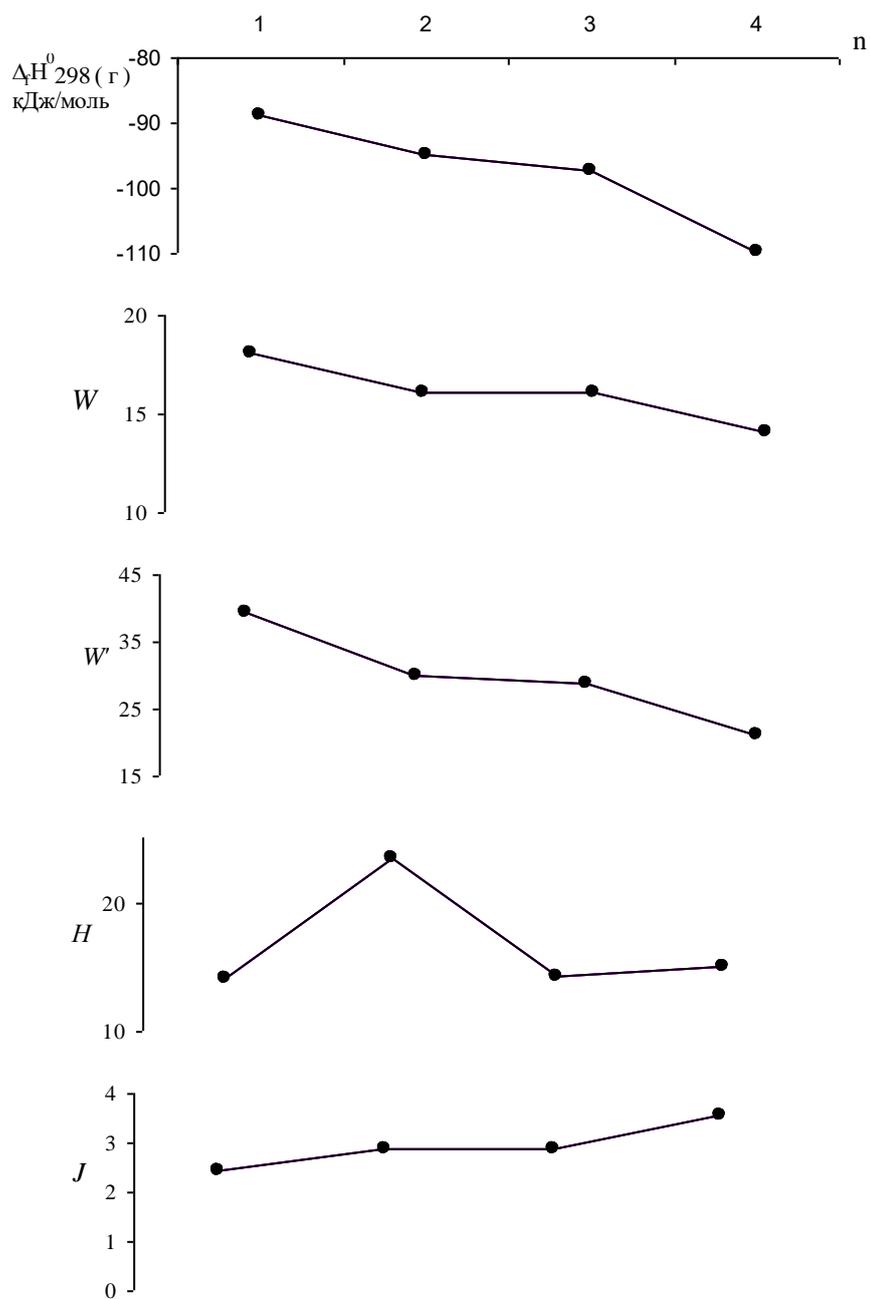


Рис. 3. Ход изменения энтальпии образования и ряда ТИ изомеров C_4H_9SH при переходе от одного изомера к другому: 1 – $CH_3CH_2CH_2CH_2SH$; 2 – $CH_3CH_2CH(SH)CH_3$; 3 – $CH_3CH(CH_3)CH_2SH$; 4 – $C(CH_3)_3SH$

Таблица 2

Топологические индексы ряда тиоспиртов

Молекула	W	W'	H	J
CH_3SH	1.000	0.531	9.6711	1.6330
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	3.375	3.422	11.2000	2.7066
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	8.750	14.063	12.6273	2.3418
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_3$	7.750	10.313	12.9789	2.8662
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{SH}$	16.125	28.703	14.3046	2.8788
$(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$	14.125	21.203	15.0078	3.5475
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	29.500	68.844	15.7751	2.8510
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{SH}$	52.875	172.484	17.0503	2.5794
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{SH}$	80.250	304.125	18.5662	2.6292
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SH}$	210.375	1145.547	23.1893	2.744

На рис. 2 приведены зависимости энтальпии образования ($\Delta_f H^0_{298(\text{r})}$) от значения топологических индексов для ряда тиоспиртов. Видно, что величины $\Delta_f H^0_{298(\text{r})}$ хорошо коррелируют с индексами W и W' . На рис. 3 представлена диаграмма вида Энтальпия образования – номер изомера и ТИ – номер изомера для $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$, показывающие характер изменения $\Delta_f H^0_{298(\text{r})}$ и топологических индексов тиоспиртов при переходе от одного изомера к другому. Экспериментальные данные взяты из [6]. Из рисунков видно, что в одних случаях наблюдается симбатное изменение свойства P и топологического индекса, например, энтальпии образования и индексов W и W' для изомеров $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ (рис.3), что свидетельствует о хорошей корреляции между P и ТИ. В других случаях, как $\Delta_f H^0_{298(\text{r})}$ и H или $\Delta_f H^0_{298(\text{r})}$ и J такой корреляции нет.

С увеличением числа изомеров корреляции между энтальпией образования и ТИ усложняются, что необходимо учитывать при аналитическом изучении зависимостей Энтальпия образования - ТИ. Очевидно, для адекватного описания каждого свойства лучше всего подбирать свой индекс.

Список литературы

1. Химические приложения топологии и теории графов / Под ред. Р. Кинга. М.: Мир, 1987. 560 с.
2. Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г., Смоляков В.М. Количественные корреляции «структура–свойство» алканов. Аддитивные схемы расчёта: учеб. пособие. Тверь: Твер. гос. ун-т, 1999. 96 с.
3. Папулов Ю.Г., Розенфельд В.Р., Кеменова Т.К. Молекулярные графы. Тверь: Твер. гос. ун-т, 1990. 86 с.
4. Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г. Теоретико-графовые методы в химии: учеб. пособие. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. 96 с.
5. Виноградова М.Г., Федина Ю.А., Папулов Ю.Г. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90, № 2. С. 1–6.

6. Lange's Handbook of Chemistry / ed.: J.A. Dean. (15th Ed.), McGraw-Hill. 1999. URL: <http://fptl.ru/biblioteka/spravo4niki/dean.pdf>

**THE GRAPHIC DEPENDENCES IN THE STUDY OF
CORRELATIONS STRUCTURE – PROPERTY OF
THIOALCOHOLS**

M.G. Vinogradova

Tver State University, Tver

Graphic dependences of the enthalpy of formation of thioalcohols on individual factors of the chemical structure are constructed and analyzed. It was found that in some cases a sympathetic change in the enthalpy of formation of thioalcohols and a topological index (TI) is observed, this indicates a good correlation between them. In other cases, there is no such correlation.

Keywords: *graphic dependences, isomers, topological indexes.*

Об авторе:

ВИНОГРАДОВА Марина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии, Тверской государственной университет, e-mail: Vinogradova.MG@tversu.ru

Поступила в редакцию 23 августа 2017 г.

УДК 541.6

ЭНЕРГИИ РАЗРЫВА СВЯЗЕЙ В АЛЬДЕГИДАХ. ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЁТЫ И ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

П.Н. Крылов, М.Г. Виноградова

Тверской государственной университет, г. Тверь

Приведены численные расчеты энергий разрыва связей в альдегидах. Сделаны предсказания. Результаты расчетов согласуются с экспериментом. Выявлены определенные закономерности.

Ключевые слова: энергия разрыва связи, взаимодействия атомов, численные расчёты.

Цель данной работы – оценка закономерностей в энергиях разрыва связи альдегидов, проведение численных расчетов и построение графических зависимостей. Альдегиды широко применяются в промышленности, для синтеза многих органических веществ, в производстве душистых веществ и лекарственных препаратов, для дубления кожи и т.д. Экспериментальных сведений по энергиям разрыва связей для альдегидов немного. Поэтому развитие расчетных методов является актуальной задачей.

Анализ числовых данных по энергиям разрыва связей [1–4] в альдегидах позволяет выявить некоторые закономерности.

1. Энергии разрыва связей D_{298} (в кДж/моль) в выбранных соединениях изменяются в широких пределах [5].

	H-CH ₂ CH(O)	(CH ₃ CH ₂) ₂ CHC(O)-H
D_{298}	394.5±9.2	367.2
	CH ₃ CH ₂ -CH(O)	CH ₃ CH ₂ -CH ₂ CH(O)
D_{298}	346.0±2.1	333.9±10.5
	C ₆ H ₅ -CH(O)	CCl ₃ -CH(O)
D_{298}	408.4±4.2	309.2±5.0

2. В альдегидах с увеличением длины цепи и разветвленности радикала энергия разрыва связей уменьшается.

Например, в кДж/моль [5]:

	H-CH ₂ CH(O)	-CH ₃ CH ₂ (H)CH(O)	
D_{298}	394.5±9.2	383.7	
	CH ₃ -CH(O)	CH ₃ CH ₂ -CH(O)	CH ₃ (CH ₂) ₅ -CH(O)
D_{298}	354.8±1.7	346.0±2.1	338.9±8.4
	C ₃ H ₇ -CH(O)	(CH ₃) ₂ CH-CH(O)	
D_{298}	346.0±4.2	345.2±5.0	

3. В альдегидах энергия разрыва С-С связей также уменьшается при появлении атома галогена.

Например, в кДж/моль [5]:

	$C_6H_5-CH(O)$	$C_6H_5-CCl(O)$
D_{298}	408.4 ± 4.2	407.6 ± 6.3
	$CH_3-CH(O)$	$CCl_3-CH(O)$
D_{298}	354.8 ± 1.7	309.2 ± 1.7

4. Энергии разрыва С-С связей в альдегидах увеличивается при появлении двойной связи или C_6H_5 -группы в цепи молекулы.

Например, в кДж/моль [5]:

	$CH_3CH_2CH_2-CH(O)$	$CH_3CH=CH-CH(O)$
D_{298}	346.0 ± 4.2	409.2 ± 8.4
	$C_6H_{13}-CH(O)$	$C_6H_5-CH(O)$
D_{298}	338.9 ± 8.4	408.4 ± 4.2

По разработанной ранее методике [1–4] проведем численные расчёты энергии разрыва связи в альдегидах. Учитывая попарные валентные и невалентные взаимодействия, для молекул X-замещенных метана и его аналогов получим

$$P_{CnH_{4-l}X_l} = a_0 + a_1l + a_2l^2 \quad (l = 0, 1, 2, 3, 4), \quad (1)$$

где $a_0 = 4\xi^*_{эH} + 6\eta_{HH}$, $a_1 = -\xi^*_{эH} + \xi^*_{эX} - (7/2)\eta_{HH} + 4\eta_{HX} - (1/2)\eta_{XX}$, $a_2 = (1/2)\eta_{HH} - \eta_{HX} + (1/2)\eta_{XX}$.

Аналогично для энергий разрыва связей.

$$\left. \begin{aligned} -D_{э}^l - H &= d_0 + d_1l + d_2l^2 \quad (l = 0, 1, 2, 3), \\ -D_{э}^l - X &= \bar{d}_0 + \bar{d}_1l + \bar{d}_2l^2 \quad (l = 1, 2, 3, 4), \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где d_0 , d_1 , d_2 , \bar{d}_0 , \bar{d}_1 , \bar{d}_2 – параметры, которые выражаются через валентные и невалентные взаимодействия атомов.

Численные расчеты (там, где можно сделать сопоставления) согласуются с экспериментом. В табл. 1 показаны параметры схем расчёта по формуле (2). Из-за недостатка исходных данных [5] ряд вычислений проведен с использованием линейной зависимости. В табл.2 показаны результаты расчета энергии разрыва связей С-Н в молекулах вида $CH_{2-l}X_l(H)CH(O)$ для $X = CH_3$ в линейном приближении. В табл. 3 приведены результаты расчета энергии разрыва связей С-С в молекулах вида $CH_{3-l}X_l - CH_2CH(O)$ для $X = CH_3$ в линейном приближении. В табл.4 показаны результаты расчета энергии разрыва С-С связей в молекулах вида для $CH_{3-l}X_l - CH(O)$ для $X = CH_3$ в квадратичном приближении. Представлены параметры для расчёта соответствующих энергий разрыва связи. Необходимые параметры (в кДж/моль) найдены методом наименьших квадратов (МНК) следующими:

d_0	d_1	d_2
394,500	-10,800	
343,100	-9,200	
354,800	-12,800	4,000

Таблица 1

Параметры схем расчёта по формуле (2)

Молекула	Параметры схемы (2)		
	d_0	d_1	d_2
CH ₃ -CH(O)	1	0	0
CH ₂ X-CH(O)	1	1	1
CHX ₂ -CH(O)	1	2	4
CX ₃ -CH(O)	1	3	9

Таблица 2

Энергии разрыва С-Н связей в молекулах вида CH_{2-l}X_l(H)CH(O)

Молекула	D ₂₉₈ , кДж/моль	
	Опыт [5]	Расчёт
CH ₂ (H)CH(O)	394.5±9.2	394.5
CH ₃ CH(H)CH(O)	383.7	383.7
(CH ₃) ₂ C(H)CH(O)	–	372.9

Таблица 3

Энергии разрыва С-С связей в молекулах вида CH_{3-l}X_l-CH₂CH(O)

Молекула	D ₂₉₈ , кДж/моль	
	Опыт [5]	Расчёт
CH ₃ -CH ₂ CH(O)	343.1±10.0	343.1
CH ₃ CH ₂ -CH ₂ CH(O)	333.9±10.5	333.9
(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ CH(O)	–	324.7
(CH ₃) ₃ C-CH ₂ CH(O)	–	315.5

Таблица 4

Энергии разрыва С-С связей в молекулах вида CH_{3-l}X_l-CH(O)

Молекула	D ₂₉₈ , кДж/моль	
	Опыт [5]	Расчёт
CH ₃ -CH(O)	354.8±1.7	354.8
CH ₃ CH ₂ -CH(O)	346.0±2.1	346.0
(CH ₃) ₂ CH-CH(O)	345.2±5.0	345.2
(CH ₃) ₃ C-CH(O)	–	352.4

Как видно из таблиц, рассчитанные величины согласуются с экспериментальными. Величины, рассчитанные в линейном приближении, можно рассматривать как ориентировочные для

предварительной оценки энергии разрыва связи в альдегидах. Графические зависимости играют важную роль в изучении закономерностей, связывающих свойства вещества со строением молекул, являясь ценным дополнением к расчетно-аналитическому исследованию.

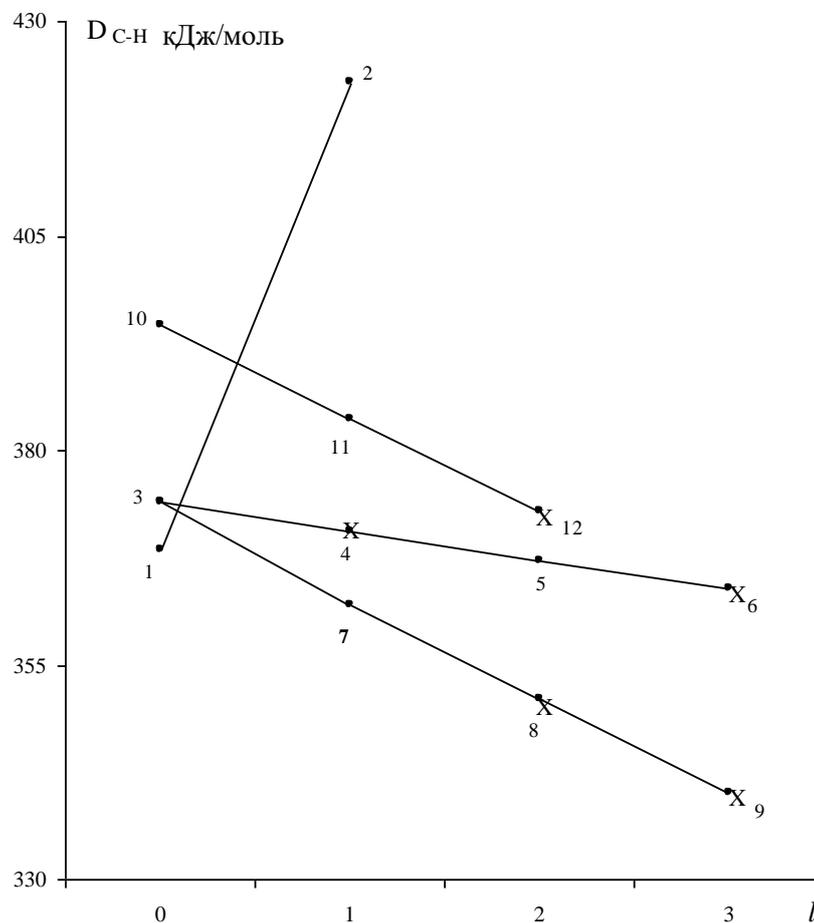


Рис. 1. Зависимости энергий разрыва C–H связей в альдегидах от числа заместителей: 1 – $\text{HCH(O)C}_3\text{=HC(O)} + \text{H}$; 2 – $\text{FCH(O)=FC(O)} + \text{H}$; 3 – $\text{CH}_3\text{CH(O)=CH}_2\text{C(O)} + \text{H}$; 4 – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)H=CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)} + \text{H}$; 5 – $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHC(O)H}=(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHC(O)} + \text{H}$; 6 – $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{CC(O)H}=(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{CC(O)} + \text{H}$; 7 – $\text{PhCH}_2\text{C(O)H=PhCH}_2\text{C(O)} + \text{H}$; 8 – $\text{Ph}_2\text{CHC(O)H=C=Ph}_2\text{CHC(O)} + \text{H}$; 9 – $\text{Ph}_3\text{CC(O)H=Ph}_3\text{CC(O)} + \text{H}$; 10 – $\text{CH}_3\text{CH(O)=CH}_2\text{CHC(O)} + \text{H}$; 11 – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH(O)=CH}_3\text{CHCH(O)} + \text{H}$; 12 – $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH(O)=CH}_3)_2\text{CCH(O)} + \text{H}$

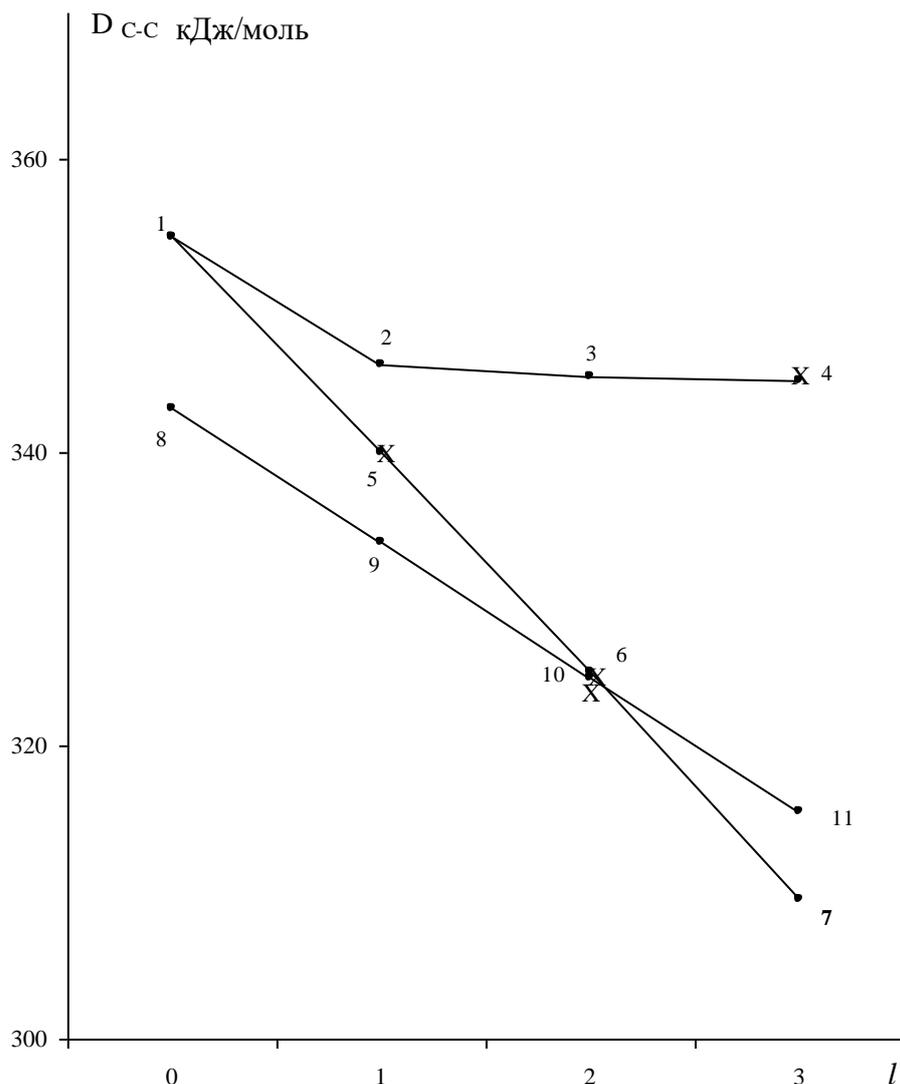


Рис. 2. Зависимость энергий разрыва С–С связей в альдегидах от числа заместителей: 1 – $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})=\text{CH}(\text{O}) + \text{CH}_3$; 2 – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})=\text{CH}(\text{O}) + \text{CH}_3\text{CH}_2$; 3 – $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{O})=\text{CH}(\text{O}) + (\text{CH}_3)_2\text{CH}$; 4 – $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{O})=\text{CH}(\text{O}) + (\text{CH}_3)_3\text{C}$; 5 – $\text{CH}_2\text{ClCH}(\text{O})=\text{CH}(\text{O}) + \text{CH}_2\text{Cl}$; 6 – $\text{CHCl}_2\text{CH}(\text{O})=\text{CH}(\text{O}) + \text{CHCl}_2$; 7 – $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{O})=\text{CH}(\text{O}) + \text{CCl}_3$; 8 – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})=\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}) + \text{CH}_3$; 9 – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})=\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}) + \text{CH}_2\text{CH}_3$; 10 – $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{O})=\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}) + \text{CH}(\text{CH}_3)_2$; 11 – $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{O})=\text{CH}_2\text{C}(\text{O}) + \text{C}(\text{CH}_3)_3$

Рассмотрим графические зависимости энергий разрыва связей в альдегидах от степени замещения l . На рис. 1 представлены зависимости энергий разрыва связей соответственно С–Н в альдегидах и их производных. Экспериментальные данные по энергиям разрыва связи (в кДж/моль) взяты из работы [5]. На рис. 2. показаны

зависимости энергий разрыва связей С–С в альдегидах от числа заместителей. Данные зависимости из-за нехватки данных в основном носят линейный характер. На некоторых линиях имеются экстремальные точки, максимумы. Линии замещения на одну и ту же группу в основном симбатны между собой.

Список литературы

1. Виноградова М.Г. Расчётные методы исследования взаимосвязи «структура-свойство» в атом-атомном представлении: дис. д-ра хим. наук. Тверь: Тверской гос. ун-т, 2004. 440 с.
2. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчетные методы в атом-атомном представлении. Тверь: Тверской гос. ун-т, 2002. 232 с.
3. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. // Вестник Тверского гос. ун-та. Серия: Химия. 2006. № 8. С. 5-39.
4. Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г., Садовская Е.Г. // Вестник Тверского гос. ун-та. Серия: Химия. 2015. № 2. С. 92-96.
5. Yu-Ran Luo. Handbook of bond dissociation energies in organic compounds. Florida: CRC Press. 2003. 380 p.

BOND DISSOCIATION ENERGIES IN ALDEHYDES. NUMERICAL CALCULATIONS AND MAIN REGULARITIES

P.N. Krylov, M.G. Vinogradova

Tver State University, Tver

Numerical calculations of the energies of bond breaking in aldehydes. The predictions are done. The results of the calculations are consistent with experiment. Revealed a definite patterns.

Keywords: *bond dissociation energy, interaction of atoms, numerical calculations.*

Об авторах:

КРЫЛОВ Павел Николаевич – аспирант кафедры физической химии, Тверской государственный университет, e-mail: zikbeta@list.ru

ВИНОГРАДОВА Марина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии, Тверской государственный университет, e-mail: Vinogradova.MG@tversu.ru

Поступила в редакцию 23 августа 2017 г.

УДК 544.623

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ПИРИДИНИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

О.Е. Журавлев, Н.И. Кротова, Л.И. Ворончихина

Тверской государственной университет, г. Тверь

Синтезированы ионные жидкости – гексафторфосфаты N-алкилпиридиния. Структура соединений подтверждена данными ИК-спектроскопии. Изучена электропроводность растворов синтезированных соединений в ацетонитриле.

Ключевые слова: ионные жидкости, синтез, гексафторфосфаты, электропроводность, ацетонитрил.

В настоящее время ионные жидкости (ИЖ) находят широкое применение в самых различных областях. В частности, ионные жидкости в смеси с молекулярными растворителями находят применение в качестве каталитических сред [1], электролитов для батарей и суперконденсаторов [2–3].

Большой интерес вызывают ионные жидкости с гетероциклическими азотсодержащими катионами, многие из которых находятся в жидком состоянии при комнатной температуре. Анализируя литературные данные, можно заключить, что в большей степени изучены ИЖ с катионами имидазолия [4–7], хотя ионные жидкости с катионом пиридиния практически ничем не уступают имидазолиевым ИЖ, но в то же время являются более дешевыми и просты в получении.

Поскольку ионные жидкости растворимы в большинстве полярных органических растворителей, важным вопросом является изучение их поведения в растворах. ИЖ могут полностью или частично диссоциировать в растворах, т. е. существовать в растворах, как в виде ионов, так и в виде недиссоциированных ионных ассоциатов. В связи с этим представляется актуальным проведение исследований по изучению электропроводности растворов ионных жидкостей в органических растворителях, установление взаимосвязи между структурой ИЖ и электропроводностью их растворов.

В настоящей работе синтезированы ионные жидкости с катионом N-алкил- и N-алкилоскикарбонилметилпиридиния с гексафторфосфат анионом и изучена электропроводность их растворов в ацетонитриле.

Гексафторфосфаты N-алкилпиридиния и N-алкилоксикарбонилметилпиридиния были получены по реакции метатезиса из соответствующих галогенидов. Структура всех полученных соединений подтверждена данными ИК-спектроскопии. Для изучения

электропроводности растворов ИЖ готовились серии растворов ИЖ в ацетонитриле в интервале концентраций 0,01 – 1 моль/л.

На основе кондуктометрических измерений были построены зависимости эквивалентной электропроводности (ЭП) от концентрации для гексафторфосфатов N-алкилпиридиния (рис. 1). Как видно из рис. 1, эквивалентная ЭП разбавленных растворов ИЖ в ацетонитриле уменьшается при увеличении концентрации ионной жидкости в растворе. Из рисунка видно, что наименьшей ЭП обладает N-децилпиридиний гексафторфосфат, а наибольшей – N-метилпиридиний гексафторфосфат. Исходя из этих зависимостей, можно сделать вывод, что ЭП ИЖ уменьшается с увеличением размера алкильного заместителя, что связано со снижением подвижности катионов при одноименном анионе. При сильном разбавлении значения эквивалентной ЭП растворов ИЖ стремятся к предельному значению – эквивалентной ЭП при бесконечном разведении (λ_0).

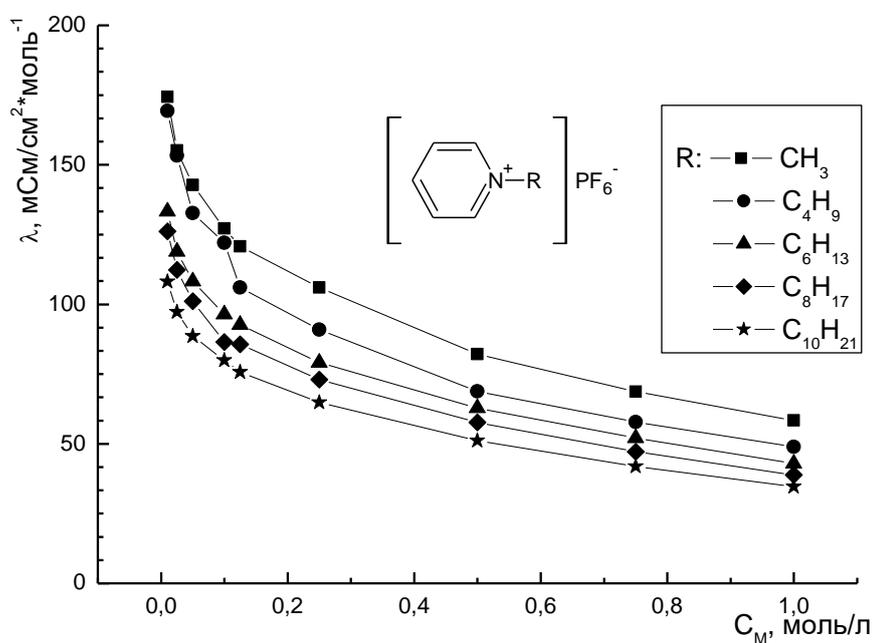


Рис. 1. Зависимость эквивалентной ЭП растворов гексафторфосфатов N-алкилпиридиния от концентрации (T=25 °C)

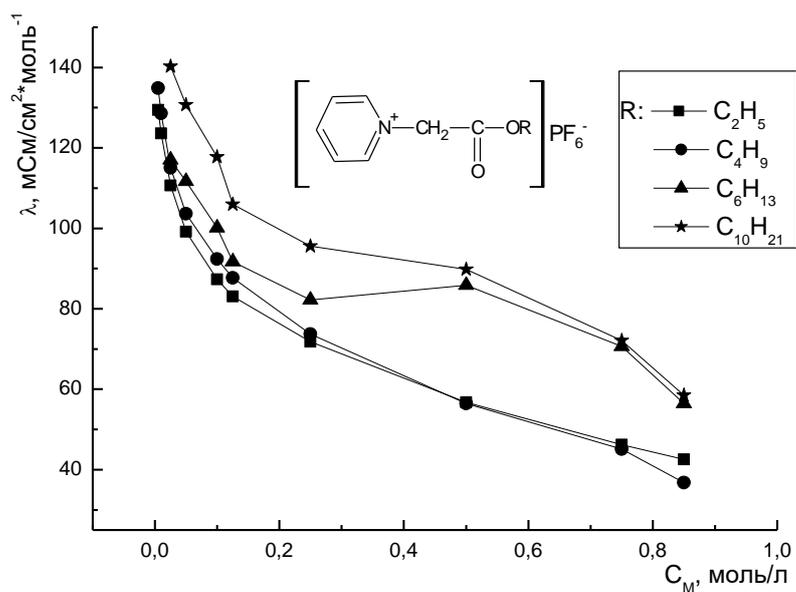


Рис. 2. Зависимость эквивалентной ЭП растворов гексафторфосфатов N-алкилоксикарбонилметилпиридиния от концентрации (T=25 °C)

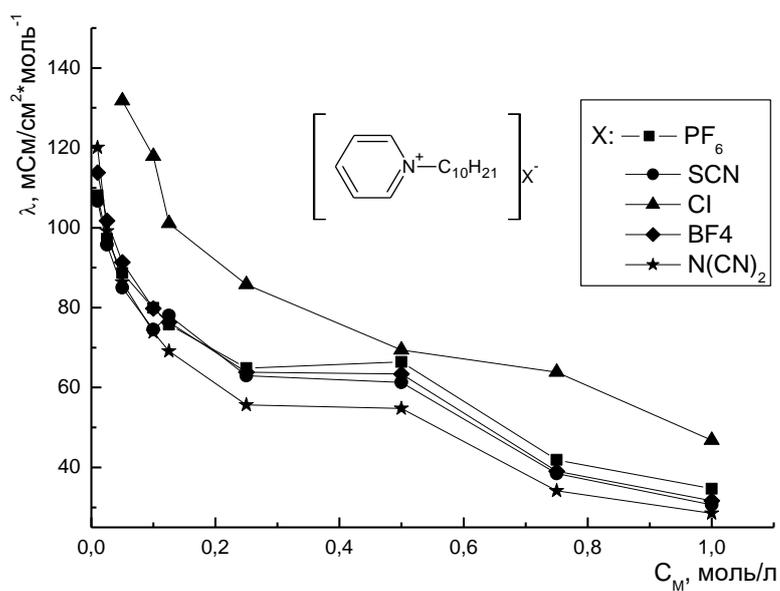


Рис. 3. Зависимость эквивалентной ЭП растворов N-децилпиридиния с различными неорганическими анионами от концентрации (T=25 °C)

При замене алкильного заместителя на алкилокси-карбонилметильный наблюдается иная зависимость ЭП от концентрации. Как видно из рис. 2, эквивалентная ЭП растворов N-децилоксикарбонилметилпиридиния наибольшая из всех изученных соединений. Напротив, ЭП растворов N-этилоксикарбонилметилпиридиния наименьшая, т.е. наблюдается обратная зависимость эквивалентной ЭП от длины заместителя. По увеличению ЭП растворов гексафторфосфаты N-алкилоксикарбонилметилпиридиния можно расположить в ряд: $C_2H_5 \approx C_4H_9 < C_6H_{13} < C_{10}H_{21}$. Такой эффект может быть связан, по-видимому, с ассоциацией молекул ионной жидкости в растворе, которая приводит к тому, что катионы с более короткими и более полярными заместителями легче образуют ассоциаты, в результате сокращается число переносчиков заряда, что, в свою очередь, приводит к снижению электропроводности растворов.

При варьировании аниона с одноименным органическим катионом в ионной жидкости наблюдается различие в ЭП растворов. На рис. 3 представлены зависимости эквивалентной ЭП от концентрации для ряда ионных жидкостей с катионом N-децилпиридиния и различными неорганическими анионами. Из рисунка видно, что наибольшей ЭП обладает хлорид N-децилпиридиния. Это связано с тем, что из всех изученных соединений ион хлора имеет наименьший радиус, более сольватирован и имеет наибольшую подвижность в растворе. С увеличением радиуса анионов ЭП растворов снижается, что связано с уменьшением их подвижности. Такая закономерность согласуется с классическими представлениями о ЭП растворов электролитов.

Экспериментальная часть

ИК-спектры записывали на Фурье-спектрометре ALPHA. ИК-спектры жидких образцов записывались в тонкой пленке между двух стекол KBr. ИК-спектры твердых образцов записывались в таблетках KBr. Электропроводность растворов ИЖ измеряли на кондуктометре Seven Go Pro Mettler Toledo при термостатировании 25 ± 0.1 °C в ацетонитриле. Ацетонитрил был предварительно осушен путем кипячения и последующей перегонки над P_4O_{10} .

Синтез гексафторфосфатов N-алкил- и N-алкилоксикарбонилметилпиридиния

В плоскодонную колбу, емкостью 100 мл помещали раствор галогенида N-алкилпиридиния (N-алкилоксикарбонилметилпиридиния) (0.1 моль) в 10 мл воды. По каплям прибавляли водный раствор гексафторофосфорной кислоты ($d = 1.75$ г/см³; $W = 60\%$, 0.1 моль) при постоянном перемешивании. Образовавшиеся кристаллы гексафторфосфата N-алкилпиридиния отфильтровывали, промывали

водой и сушили в вакууме. Синтезированные гексафторфосфаты N-алкилпиридиния представляют собой белые кристаллические вещества. Растворяются в ацетоне, спирте не растворяются в воде, гексане и эфире. Структура полученных гексафторфосфатов N-алкилпиридиния подтверждена данными ИК-спектроскопии.

Синтез тетрафторбората N-децилпиридиния

В плоскодонной колбе объемом 100 мл растворяли при нагревании в минимальном количестве воды 0.02 моль (5.1 г) N-децилпиридиний хлорида. Затем, по каплям при перемешивании добавляли эквимолярное количество тетрафторбората натрия (NaBF_4). В результате реакции образуются две фазы: верхняя – водный раствор NaCl , нижняя – ионная жидкость. Фазы разделяют на делительной воронке. Высушивают в вакууме в течение 24 ч. Полученный тетрафторборат N-децилпиридиния после осушки представляет собой прозрачные кристаллы, плохо растворимые в воде, хорошо растворимые в полярных органических растворителях (спирт, ацетон, ацетонитрил и т.д.).

Синтез тиоцианата N-децилпиридиния

К раствору KSCN (1.55 г) в 10 мл H_2O небольшими порциями добавляли раствор хлорида N-децилпиридиния (4.37 г) в 10 мл H_2O . Смесь перемешивали в течение пяти суток при комнатной температуре. Полученную смесь упаривали на ротационном испарителе для удаления воды. Затем добавляли сухой ацетон, для растворения тиоцианата N-децилпиридиния, осадок хлорида натрия отфильтровывали, а фильтрат упаривали на ротационном испарителе. Сушили в вакууме в течение 1 суток. Продукт – светло-жёлтая аморфная масса.

Синтез дицианамиды N-децилпиридиния

В плоскодонной колбе, емкостью 100 мл растворяли в минимальном количестве воды 0.02 моль (5.1 г) N-децилпиридиний хлорида. Затем добавляли эквимолярное количество дицианамиды серебра $\text{AgN}(\text{CN})_2$. Смесь нагревали до 40–50 °C и перемешивали в течение 24 ч. Осадок хлорида серебра отфильтровывали, фильтрат упаривали на ротационном испарителе, продукт сушили в вакууме. Продукт – аморфная желтоватая масса.

Список литературы

1. Hallett J.P., Welton T. // Chem. Rev. 2011. V. 111, № 5. P. 3508.
2. Pandey G.P., Hashmi S.A., Agrawal R.C. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41, № 5. P. 5409.
3. Di Wei, Tin Wing Ng // Electrochem. Comm. 2009. V. 11. P. 1996.
4. Yong W., Hong Y. // Chem. Eng. J. 2009. V.147. P.71–78.

5. Xiaowei Pei, Ye Hai Yan, Liangyu Yan et.al. // Carbon. 2010. V. 48. P.2501-2505.
6. Liang Li, Yu Huang, Guoping Yan et.al. // Materials Letters. 2009. V.63. P.8-10.
7. Груздев М.С., Раменская Л.М., Червонова У.В., Кумаев Р.С. // Журнал общей химии. 2009. Т. 79, № 8. С. 1360–1368.

INVESTIGATION OF CONDUCTIVITY OF SOLUTIONS OF PYRIDINIUM IONIC LIQUIDS

O.E. Zhuravlev, N.I. Krotova, L.I. Voronchikhina

Tver State University, Tver

The authors of the work synthesized ionic liquids - N-alkylpyridinium hexafluorophosphates. The structure of the compounds is confirmed by IR spectroscopy. The electrical conductivity of solutions of synthesized compounds in acetonitrile was studied.

Keywords: ionic liquids, synthesis, hexafluorophosphates, electrical conductivity, acetonitrile.

Об авторах:

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии, Тверской государственной университет, e-mail: Voronchikhina.LI@tversu.ru.

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии ТвГУ, e-mail: pifchem@mail.ru.

КРОТОВА Наталья Ивановна – аспирант, кафедра органической химии ТвГУ.

Поступила в редакцию 17 октября 2017 г.

УДК 541.183

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЧКИ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИХ СОСТАВОВ ВИБРАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

А. В. Богословский, И. С. Кожевников, Л.А. Стасьева,
Л.К. Алтунина

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

Рассмотрено применение вибрационного метода для определения точки гелеобразования полимерсодержащих составов. Предложен вискозиметр двойного резонанса, предназначенный для контроля кинетики потери текучести.

Ключевые слова: реокинетика, гелеобразующие составы, точка гелеобразования, вибрационная вискозиметрия.

Гелеобразующие составы (ГОС), широко применяющиеся в различных областях промышленности представляют собой изначально маловязкие растворы, в процессе использования теряющие текучесть и образующие гели [1, с. 8–9, 155–157]. В их составе часто содержатся полимеры – метилцеллюлоза [2, с.42–47], полиакриламид [3, с.27–35], поливиниловый спирт, полиэтиленоксиды, и др. Полимеры применяются в качестве гелеобразующей основы и в качестве добавки для регулирования свойств получающегося геля. Потеря текучести может происходить как при изменении внешних условий, например, температуры (термотропные ГОС), так и через определенное время после смешивания компонентов (бинарные ГОС).

Точка гелеобразования (момент времени или температура потери текучести), является важнейшей эксплуатационной характеристикой ГОС. Она характеризуется резким увеличением вязкости образца, появлением упругости, и определяется с помощью реологических измерений, однако это является нетривиальной задачей.

Вибрационный метод измерения обеспечивает непрерывную регистрацию изменяющейся вязкости в широком диапазоне при минимальном разрушении образующейся структуры и соответствует основным требованиям, предъявляемым в данном случае к экспериментальному методу. Измеряется связанная с вязкостью тормозящая сила, действующая со стороны жидкости на колеблющееся в ней пробное тело (ПТ) [4, с. 21, 26–27]. В предлагаемой работе рассматривается применение указанного метода для контроля кинетики потери текучести полимерсодержащих составов.

При таких измерениях пробное тело излучает в окружающее пространство сдвиговую волну, скорость затухания которой связана с характеристиками контролируемой среды. Если объект измерения – маловязкая ньютоновская жидкость, то волна быстро затухает, измерительный сосуд можно считать бесконечным. Для нетекучих образцов возможен перенос такой волны от зонда до стенки сосуда, ее отражение и интерференция испускаемой и отраженной волн. При этом сосуд бесконечным считать нельзя. Результат измерения становится зависимым от его размеров и на получаемой кривой появляются квазипериодические, связанные с интерференцией фрагменты.

В [5, с. 98–100] показано, что огибающие интерференционных графиков с увеличением размера измерительной ячейки смещаются в сторону более прочной структуры, а область расхождения реокинетических зависимостей, полученных в измерительных сосудах разной величины, соответствует началу гелеобразования. Технической базой рассматриваемого метода являются вибрационные вискозиметры. В частности, для исследования процессов структурообразования предназначен разработанный в ИХН СО РАН вискозиметр «Реокинетика». Выходной сигнал датчика вискозиметра – напряжение U , мВ пропорционален значению механического сопротивления Z , которое непосредственно связано с вязкостью η и плотностью ρ исследуемого образца. Используются относительные величины:

$$Z_{\text{отн}} = \frac{U - U_{\text{возд}}}{U_{\text{эт}} - U_{\text{возд}}} = \frac{\sqrt{\rho\eta}}{\sqrt{\rho_{\text{эт}}\eta_{\text{эт}}}},$$

где $\rho_{\text{эт}}$ и $\eta_{\text{эт}}$ - плотность и вязкость эталона соответственно.

Значения $U_{\text{возд}}$ и $U_{\text{эт}}$, которые соответствуют движению ПТ на воздухе и в эталонной жидкости, записываются в начале каждого измерения. В ходе кинетического эксперимента с помощью присоединенного компьютера непрерывно регистрируется величина текущего сигнала U_i . Далее, для каждого значения U_i по формуле (1) вычисляется $Z_{\text{отн}i}$. Конечный результат измерения – зависимость механического сопротивления $Z_{\text{отн}}$ от времени или температуры.

Мы использовали изображенный на рис. 1 вариант вискозиметра, оснащенный двумя идентичными датчиками и двумя рубашками – термостатами для измерительных ячеек разного диаметра (вискозиметр двойного резонанса). Основой устройства является вертикальный стенд-штатив 1 с двумя стержнями 1.2. В его массивном основании 1.1 размещен источник питания установки.

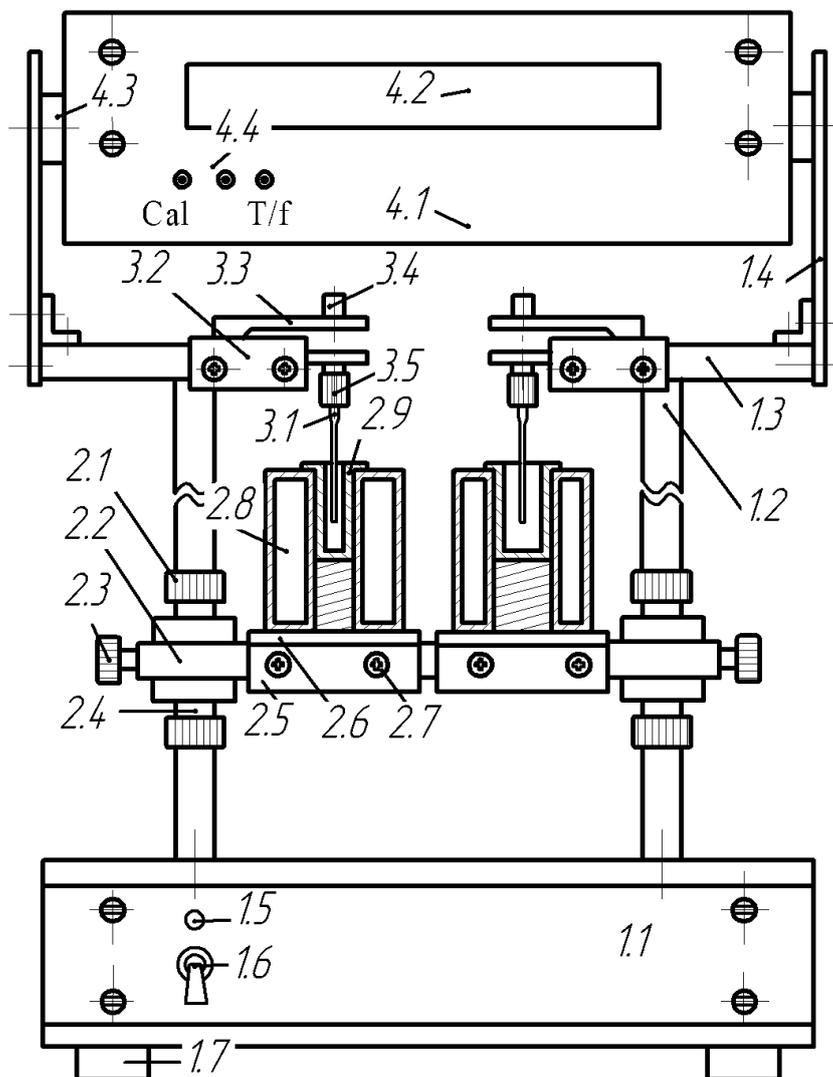


Рис. 1. Двухзондовый вискозиметр. 1 - стенд-штатив: 1.1 - основание, 1.2 - направляющие стержни, 1.3 - неподвижная платформа, 1.4 - вертикальная пластина, 1.5 - индикатор питания, 1.6 - тумблер питания, 1.7 - ножки. 2 - подвижная платформа с блоком ячейки: 2.1 - прижимная гайка, 2.2 - подвижная платформа, 2.3 - фиксирующий винт, 2.4 - вертикальный ползун, 2.5 - горизонтальный ползун, 2.6 - опорная пластина, 2.7 - фиксирующий винт блока измерительной ячейки, 2.8 - термостат-рубашка, 2.9 - измерительная ячейка. 3 - блок датчика: 3.1 - зонд, 3.2 - корпус датчика, 3.3 - камертон, 3.4 - противовес, 3.5 - цанга. 4 - блок управления датчика: 4.1 - лицевая панель, 4.2 - дисплей, 4.3 - цилиндрическая вставка, 4.4 - кнопки настройки вискозиметра

На передней панели основания расположены индикатор 1.5 и тумблер 1.6 питания. Выше, на подвижной платформе 2.2. на горизонтальных ползунах 2.5 расположены две рубашки - термостата 2,8, в которых размещаются измерительные ячейки 2.9 различного размера. Вискозиметр оснащается ячейками 10, 12, 15 и 16 мм. На соединенной с основанием посредством стержней 1.2 неподвижной платформе 1.3. расположены вибрационные датчики вязкости, к камертонам 3.3 которых присоединены зонды 3.1. В качестве пробного тела (зонда) в установке используется стеклянный стержень диаметром (d) 4мм с оттянутым рабочим участком. Еще выше, к двум вертикальным пластинам 1.4 посредством цилиндрических вставок 4.3 присоединен блок управления 4, который обеспечивает колебательное движение зондов и непрерывную передачу данных в присоединенный компьютер.

Для демонстрации возможностей метода в качестве объектов использовали полимерсодержащие составы разного способа иницирования:

- термотропные составы на основе полимера с нижней критической температурой растворения (НКТР) – метилцеллюлозы;
- бинарные составы на основе неорганического гидроксополимера алюминия и полимера с высшей критической температурой растворения (ВКТР) – поливинилового спирта;
- составы с двумя гелеобразующими компонентами.

Т а б л и ц а 1

Объекты исследования

№ ГОС	Характеристика
1	Термотропный ГОС на основе полимера с НКТР – простого эфира целлюлозы, с добавлением электролита.
2	Термотропный ГОС на основе полимера с НКТР – простого эфира целлюлозы с добавлением электролита и глицерина
3	Бинарный ГОС на основе неорганического гидроксополимера алюминия
4	Бинарный ГОС на основе неорганического гидроксополимера алюминия и полимера с ВКТР.
5	Термотропная композиция, содержащая два гелеобразующих компонента – неорганический (многоатомный спирт) и полимерный с НКТР – простой эфир целлюлозы

Термотропные составы готовили путем растворения навесок компонентов в дистиллированной воде при постоянном перемешивании при комнатной температуре. Для бинарных композиций готовили два раствора, которые сливали при постоянном перемешивании непосредственно перед измерением. Полученные образцы помещали в

измерительные ячейки и непрерывно регистрировали механическое сопротивление. В качестве эталона использовали воду.

Типичная зависимость механического сопротивления гелеобразующего состава от времени (температуры) изображена на рис. 2. На ней можно выделить три характерных участка.

1 – практически горизонтальный, соответствует маловязкому раствору, который образуется сразу после сливания компонентов.

2 – область монотонного увеличения механического сопротивления (вязкости).

3 – крайний правый квазипериодический фрагмент

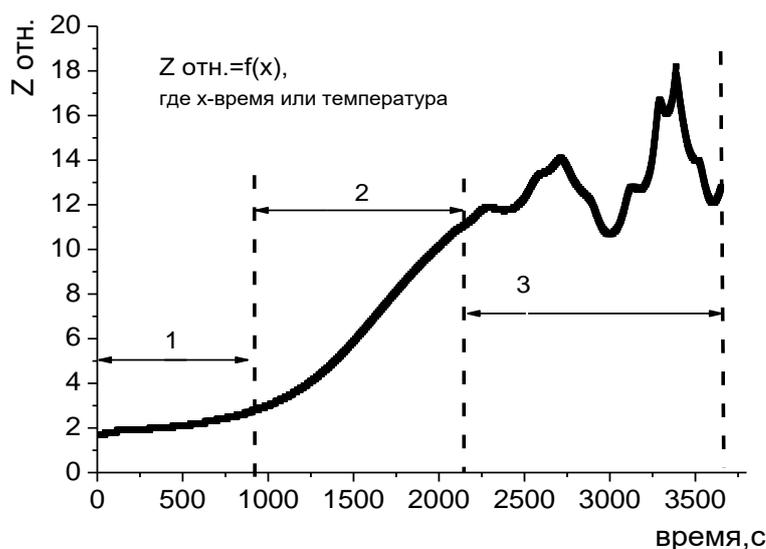


Рис. 2. Типичная зависимость относительного механического сопротивления от времени

Образец ГОС-1 готовили весовым методом при постоянном перемешивании при комнатной температуре. Полученный раствор помещали в измерительные ячейки разной величины ($d = 10, 12$ и 15 мм). Каждую из ячеек помещали в термостат-рубашку соответствующего размера. Перед каждым измерением фиксировали значение $U_{возд.}$ и $U_{эт.}$. Далее, каждый из образцов нагревали от 25 до 60 °С, непрерывно регистрируя выходной сигнал вискозиметра (напряжение U_i). Рассчитывали значения $Z_{отн.}$, строили зависимости $Z_{отн.}$ от температуры (рис. 3А), и их огибающие (рис. 3Б).

Зависимости относительного механического сопротивления от температуры для композиции ГОС-1 (рис. 3А) в общих чертах соответствуют рис. 2. В области от 25 до 40 °С полученные графики для всех измерительных сосудов практически совпадают, также как их

оггибающие (рис. 3Б). Вязкость растворов с ростом температуры незначительно уменьшается.

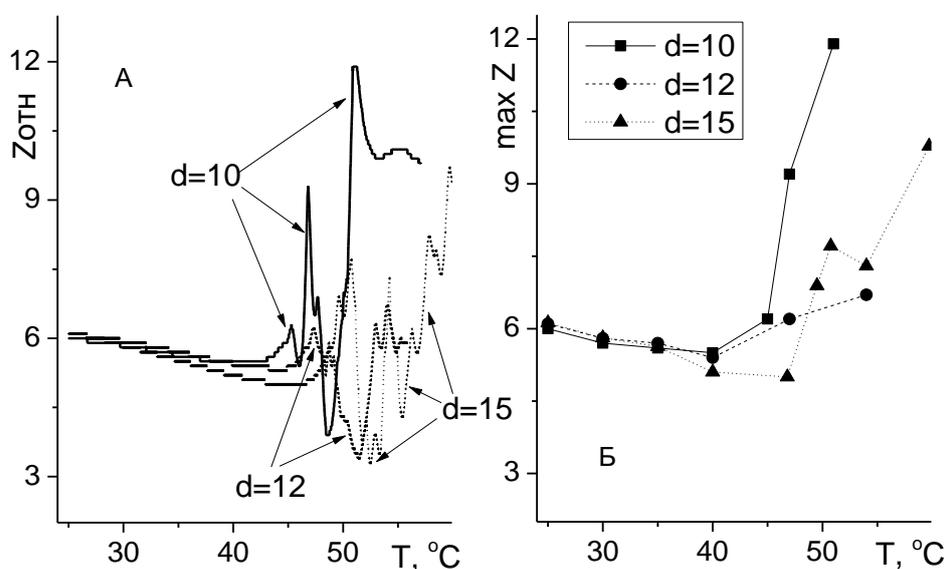


Рис. 3. А – зависимости относительного механического сопротивления от температуры ГОС-1, полученные с использованием измерительных ячеек диаметра 10,12 и 15 мм; Б – огибающие этих зависимостей

Начиная с 40 °С кривые начинают расходиться. Положение фрагментов, демонстрирующих быстрое изменение механического сопротивления и экстремумов правых квазипериодических участков, с увеличением диаметра ячейки смещается в сторону более прочной структуры (более высокой температуры). Точка гелеобразования, определенная как точка расхождения огибающих – около 40 °С.

Далее, исследовали состав ГОС-2, который отличается от ГОС-1 меньшим содержанием электролита и присутствием многоатомного спирта. Приготовленный весовым методом при постоянном перемешивании, раствор ее компонентов помещали в измерительные ячейки диаметром 12 и 15 мм. Каждую из ячеек помещали в термостатирующую рубашку, после чего нагревали от 25 до 60 °С, при этом непрерывно регистрировали выходной сигнал вискозиметра.

Зависимости, полученные для ГОС-2 (рис 4А), имеют типичный вид, и на них наблюдаются те же характерные фрагменты. Начальные участки (от 25 до 40–45 °С) графиков, полученные с использованием различных ячеек, совпадают, однако соответствующее значение величины $Z_{отн}$ для состава ГОС-2 выше, чем для состава ГОС-1 на две относительные единицы вследствие большей начальной вязкости из-за

присутствия глицерина. Локальный минимум кривых, который достигается при 45 °С, обусловлен снижением вязкости глицеринсодержащего раствора с увеличением температуры в области ниже точки гелеобразования. Далее, около 45 °С, следуют области быстрого монотонного возрастания Z , где результаты, полученные для $d = 12$ и $d = 15$ практически совпадают. После 47.5 °С кривые и их огибающие расходятся и начинаются ярко выраженные квазипериодические фрагменты. Их положение и амплитуда зависят от величины использованного измерительного сосуда. Огибающие (рис. 4Б) с увеличением размера ячейки смещаются в сторону более прочной структуры, а температуру 47.5 °С можно считать температурой гелеобразования.

Бинарные ГОС-3 и ГОС-5 имеют неорганическую основу. ГОС-5 отличается содержанием ПВС и имеет более чем в 5 раз большее начальное значение механического сопротивления. На рис. 5 приведена динамика их механического сопротивления (зависимости от времени) в ячейках диаметром 10 и 12 мм при 60 °С.

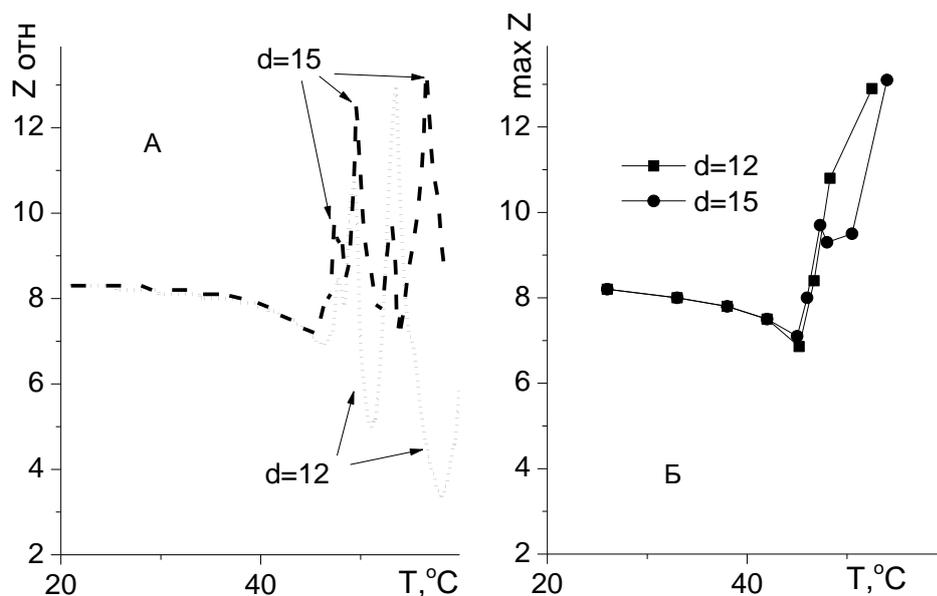


Рис. 4. А - зависимости относительного механического сопротивления от температуры ГОС-2, Б - огибающие этих зависимостей

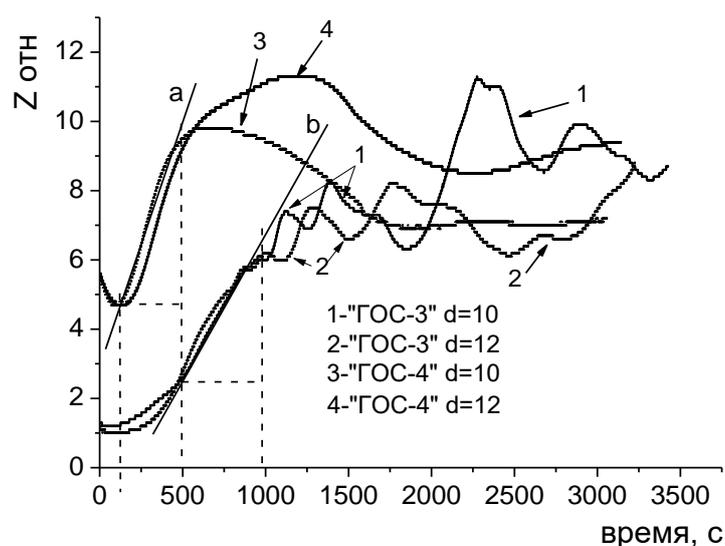


Рис. 5. Зависимости относительного механического сопротивления от времени для ГОС-3 и ГОС-4 при $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$

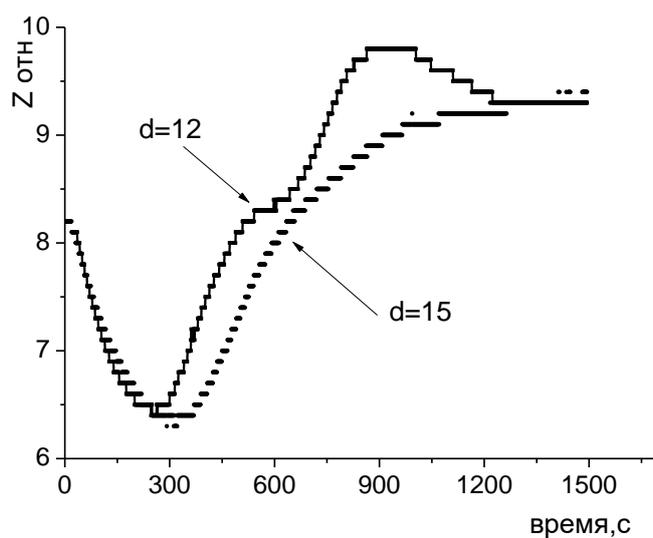


Рис. 6. Зависимости $Z_{отн}$ от времени для состава ГОС-5 при $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Зависимости $Z(t)$, полученные для ГОС-3 в разных измерительных сосудах имеют совпадающие начальные практически горизонтальные участки (первые 250 с). Далее – совпадающие участки монотонного, практически линейного, возрастания вязкости (250–1000 с). Затем кривые расходятся, и начинаются отчетливо выраженные квазипериодические фрагменты. Положения максимумов

рассматриваемых кривых с увеличением размера ячейки смещается в сторону более прочной структуры.

Начальное значение относительного механического сопротивления полимерсодержащего состава ГОС-4 при комнатной температуре значительно выше и несколько уменьшается в течение первых 100 с эксперимента очевидно, вследствие прогрева образца. Последующие участки рассматриваемых зависимостей (от 120 до 500 с) демонстрирует быстрое монотонное увеличение вязкости. В этой области результат измерения не зависит от размеров сосуда и приведенные графики практически совпадают. Далее следуют квазипериодические фрагменты, и кривые $Z(t)$ расходятся примерно на 500 с. Наблюдаемые для системы ГОС-4 немонотонные фрагменты имеют явно больший, чем для раствора без ПВС период повторяемости – за время эксперимента зарегистрирован только один максимум (в области 500 и около 1200 с. для 10 и 12 мм ячейки соответственно) и лишь намечен последующий рост Z . В то же время, общая тенденция смещения положения максимумов указанных зависимостей в сторону большего времени гелеобразования, сохраняется. Точка расхождения зависимостей 500 с – время гелеобразования ГОС-4.

По тангенсу угла наклона касательных к участкам монотонного возрастания вязкости (рис. 5, прямые а, б), можно оценить относительную скорость роста зародышей новой фазы. В ПВС-содержащей жидкости скорость их роста оказывается приблизительно 1.8 раза больше. Это обстоятельство, по-видимому, определяет двукратную разницу во временах гелеобразования рассматриваемых растворов. Сравнивая ординаты точек гелеобразования ГОС-3 и ГОС-4 ($Z=5.5$ и $Z=9.5$) можно заключить, что гель, образованный в присутствии ПВС, обладает вдвое большим механическим сопротивлением, нежели гель в системе без ПВС.

Далее, регистрировали изменение текучести композиции с двумя гелеобразующими компонентами (ГОС-5). Использовали измерительные ячейки $d=12$ и 15 мм. Полученные зависимости представлены на рис. 6. Присутствие глицерина обуславливает достаточно высокую начальную вязкость образца. В течение первых 200с Z уменьшается (прогрев жидкости). На этом участке кривые, полученные с использованием разных ячеек, совпадают. Они расходятся в области 250 с, затем, с увеличением времени, начинаются участки быстрого возрастания Z , и далее следуют немонотонные фрагменты. Как и для ГОС-4, наблюдаемые для ГОС-5 (рис. 6), немонотонные фрагменты рассматриваемых зависимостей имеют больший период повторяемости, чем для составов ГОС-1 - ГОС-3. За время эксперимента зарегистрирован только один максимум для $d=12$. При этом общий характер смещения реокинетической зависимости в

сторону более прочной структуры, сохраняется. Время гелеобразования ГОС-5 составляет 250 с.

Таким образом, зарегистрирована кинетика потери текучести и определены точки гелеобразования полимерсодержащих составов разного механизма действия. Для всех исследованных систем при увеличении размера измерительного сосуда огибающие реокинетических зависимостей механического сопротивления (вязкости) от времени или температуры смещаются в сторону более прочной структуры. Метод сравнения огибающих и вискозиметр двойного резонанса могут быть использованы для определения точки гелеобразования полимерсодержащих ГОС.

Список литературы

1. Алтунина Л.К., В.А. Кувшинов В.А. Увеличение нефтеотдачи пластов композициями ПАВ. Новосибирск: Наука, 1995. 198 с.
2. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Стасьева Л.А., Дорохов В.П., Гусев В.В. // Нефтехимия. 1999. Т.39, №1. С.42–47.
3. Теоретические и прикладные основы физико-химического регулирования свойств нефтяных дисперсных систем. Часть 3. Сборник трудов СО РАН. Томск: ТГУ, 2001. 188 с.
4. Крутин В.Н. Колебательные реометры. М.: Машиностроение, 1985. 160 с.
5. Богословский А.В., Галкин В.М., Кожевников И.С. // Газовая промышленность. 2013. № 11. С. 98–100.

DETERMINING THE POINT OF GELATION OF POLYMER-CONTAINING COMPOSITIONS OF THE VIBRATIONAL METHOD

A.V. Bogoslovsky, I.S. Kozhevnikov, L.A. Stasieva, L.K. Altunina

Institute of petroleum chemistry SB RAS

The paper describes the application of the vibration method for determining the point of gelation of polymer-containing compositions. The proposed viscometer double resonance, designed to monitor the kinetics of loss of fluidity.

Keywords: *gel-forming compositions, the point of gelation, vibrating viscosimetry.*

Об авторах:

БОГОСЛОВСКИЙ Андрей Владимирович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт Химии Нефти СО РАН, e-mail: bav@ipc.tsc.ru

КОЖЕВНИКОВ Иван Сергеевич – инженер-исследователь, Институт Химии Нефти СО РАН, e-mail: www.tsu@gmail.com

СТАСЬЕВА Любовь Анатольевна – научный сотрудник, Институт Химии Нефти СО РАН, e-mail: lkhn304@ipc.tsc.ru

АЛТУНИНА Любовь Константиновна – доктор технических наук, профессор, Институт Химии Нефти СО РАН, e-mail: alk@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 28 марта 2017 г.

УДК 541.135

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ КАДМИЯ И СЕРЕБРА

Т.В. Михайличенко, Л.А. Калинина, Е.В. Кошелева,
М.А. Пентин, М.В. Андреев, Ю.Н. Ушакова

Вятский государственный университет, Институт химии и экологии, г. Киров

Рассмотрена возможность получения нестехиометрических сульфидов кадмия и серебра с контролируемым составом, исследованы симметрия и ширина области гомогенности, определены парциальные мольные величины растворения серы в сульфиде кадмия и процесса вывода серы из сульфида серебра. Использован комбинированный метод, включающий кулонометрическое изменение состава образцов и метод ЭДС на базе твердоэлектrolитной системы с проводимостью по ионам серы. Предложены механизмы дефектообразования в дальтонидных фазах на основе сульфидов кадмия и серебра. Обоснована целесообразность изучения двухсторонних фаз электрохимическим методом с помощью и катион - и анионопроводящих твердых электролитов.

Ключевые слова: кулонометрическое титрование, нестехиометрия, область гомогенности, дефектообразование, твердый электролит, вакансионный механизм, электрохимическая ячейка, токообразующая реакция.

Сульфидам металлов I-VII периодической системы свойственно изменение характера связи от ионно-ковалентной до ковалентной-металлической или ковалентно-ионной. В этой связи соответствующие сульфидные материалы обладают широким диапазоном свойств, изменяющихся от значений, характерных для ионных кристаллов и полупроводников с большой шириной запрещенной зоны, до узкозонных полупроводников и полуметаллов. Полупроводниковые сульфиды представляют собой фазы переменного состава с отчетливо прослеживающейся взаимосвязью между их электрофизическими свойствами и величиной нестехиометрии.

Яркими представителями класса сульфидов I и II групп являются сульфид серебра и сульфид кадмия. Интерес к сульфиду кадмия обусловлен его уникальными фотоэлектрическими свойствами [1], хотя данные о протяженности области гомогенности и типе проводимости в этом соединении противоречивы, а диаграмма состояния в системе Cd-S полностью не изучена. Сульфид серебра, по данным различных

источников, является односторонней фазой переменного состава: по данным [1], это фаза с избытком серебра $Ag_{2+\delta}S$, по данным [2] – фаза с дефицитом серебра $Ag_{2-\delta}S$. Но все авторы указывают, что он является полупроводником n-типа. Перспективы практического использования этих сульфидов тесно связаны с возможностью плавного изменения состава и свойств нестехиометрической фазы.

Синтез сульфидов традиционными высокотемпературными методами с закалкой затрудняет оценку величины отклонения от стехиометрии, что связано с термической диссоциацией образцов и высокой упругостью паров неметалла, и не позволяет получить материал с заданными свойствами. Метод кулонометрического титрования [3] позволяет с высокой точностью изменять состав соединения непосредственно в твердой фазе, поэтому является наиболее перспективным при решении проблемы синтеза материалов с фиксированной нестехиометрией.

В настоящей работе рассмотрена возможность получения полупроводниковых сульфидов кадмия и серебра с контролируемым составом и исследования их нестехиометрии и термодинамических свойств. Для исследований использовался комбинированный метод, включающий собственно кулонометрическое изменение состава образцов и метод ЭДС на базе твердоэлектролитной системы с проводимостью по ионам серы.

В качестве мембраны с сульфидионной проводимостью использовали твердый электролит (ТЭ) на основе тиоиттрата кальция: $CaY_2S_4 - x$ мол.% Y_2S_3 [4]. В качестве электрода - донора при введении серы использовали сульфид свинца с добавкой 1–2 вес. % серы, в случае выведения серы в качестве второго электрода использовали сульфид свинца с добавкой 1–2 вес. % свинца. Сульфид свинца соответствующего состава, предварительно спрессованный в таблетки, отжигали в течение трех суток при температуре 450 °С в вакуумированных ампулах. Далее электродный материал выдерживался в изотермических условиях при температуре эксперимента 420 °С в атмосфере аргона до полной гомогенизации. Критерием служило постоянство величины сопротивления.

Кулонометрическое изменение состава исследуемых нестехиометрических сульфидов проводили в электрохимической ячейке с разделенным газовым пространством в температурном интервале 300 – 500 °С, являющемся рабочим для твердого электролита.

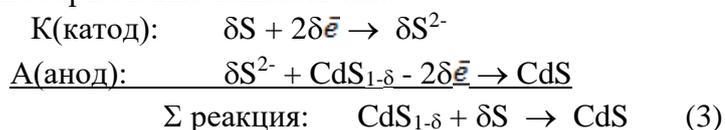
(-) C | PbS, S | $CaY_2S_4 - x$ мол.% Y_2S_3 | исследуемый сульфид с дефицитом серы | C (+) (1)

(-) C | исследуемый сульфид с избытком серы | $CaY_2S_4 - x$ мол.% Y_2S_3 | PbS, Pb | C (+) (2)

Так как твердый электролит обладает практически униполярной проводимостью по ионам серы, в ячейках под током происходит

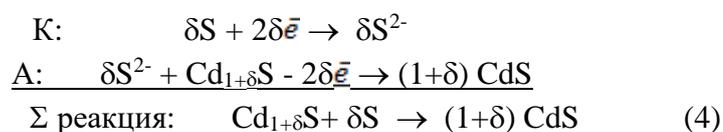
катодное растворение серы, а на аноде-процесс взаимодействия ионизированной серы с избытком металла анода.

При исследовании сульфида кадмия использовали соль квалификации ос.ч. с неизвестным заранее отклонением от стехиометрии. Если исходный сульфид кадмия характеризуется дефицитом в подрешетке серы ($CdS_{1-\delta}$; $V_S^{\cdot\cdot}$), то он является анодом в ячейке (1) и введение серы можно записать как:

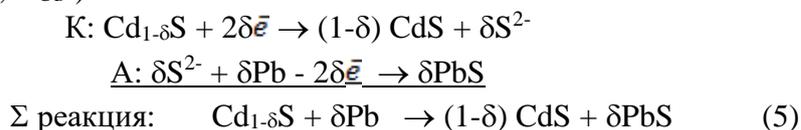


(δ - отклонение от стехиометрии).

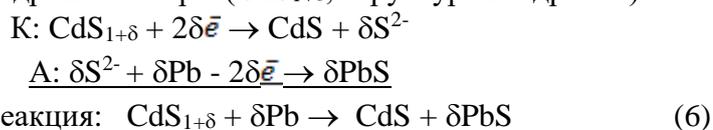
Если исходный сульфид кадмия с избытком кадмия ($Cd_{1+\delta}S^{\cdot\cdot}$, структура внедрения в подрешетке кадмия), то электродные процессы можно записать как:



Таким образом, вне зависимости от характера дефектообразования в сульфиде кадмия при введении в него серы образуется стехиометрический сульфид кадмия. И ЭДС ячейки (1) непосредственно связана с изменением свободной энергии Гиббса процесса растворения серы в нестехиометрическом сульфиде кадмия в соответствии с (3, 4). При выводе серы из нестехиометрического сульфида кадмия в ячейке (2) продукты электрохимической реакции несколько отличаются в зависимости от характера дефектообразования в исходном сульфиде: с избытком серы или дефицитом в подрешетке кадмия ($Cd_{1-\delta}S$; $V_{Cd}^{\prime\prime}$):



В случае избытка в подрешетке серы ($CdS_{1+\delta}$; структура внедрения)



ЭДС ячейки (2) связана со свободной энергией Гиббса образования двух сульфидов, CdS и PbS , и не может быть использована для корректного изучения термодинамики образования сульфида кадмия, хотя полученные данные позволяют определить величину отклонения от стехиометрии и ширину области гомогенности.

Величину изменения отношения стехиометрии сульфида кадмия рассчитывали по уравнению (7), где (m_{CdS}) – масса образца; (Δm) –

изменения массы образца в результате титрования; M_{CdS} – относительная молекулярная масса CdS.

$$\gamma = \frac{\Delta m}{m_{CdS}} M_{CdS}. \quad (7)$$

Ввод серы в сульфид кадмия в ячейке (1) приводит к уменьшению $\Delta \mu_S$ и, как следствие, к уменьшению ЭДС, что отвечает механизму токообразующей реакции (3). Вывод серы производили с использованием таблетки сульфида кадмия, подвергнувшей эксперименту в ячейке (1), т.е. с заведомым избытком серы. При выводе серы из сульфида кадмия ЭДС повышается из-за увеличения разности химических потенциалов серы в соответствии с реакцией (5). На рис. 1 приведены интегральные кривые кулонометрического титрования в ячейках 1 и 2.

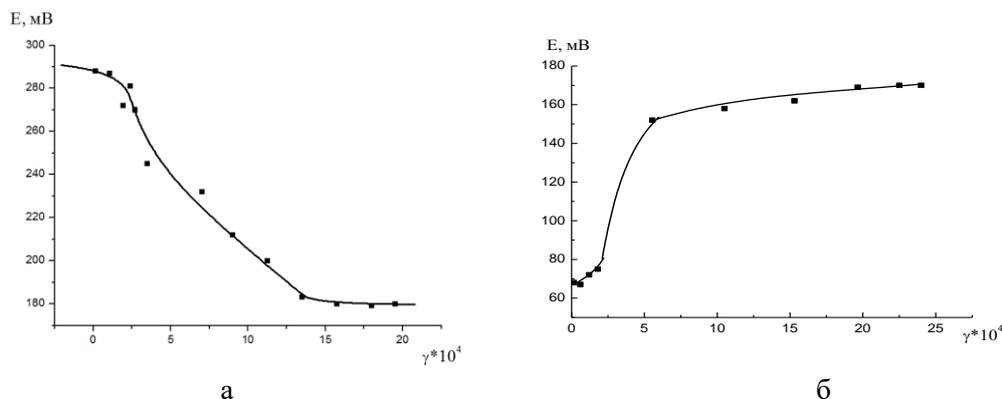


Рис. 1. Интегральные кривые кулонометрического титрования для ячеек:

- а (-) C | PbS, S | CaY₂S₄ – x мол.% Y₂S₃ | CdS_{1-δ} | C (+)
 б (-) C | Cd_{1-δ}S | CaY₂S₄ – x мол.% Y₂S₃ | PbS, Pb | C (+)

Абсолютная величина нестехиометрии δ оценивалась по формулам:

$$\delta = \Delta \gamma_{\max} \frac{A_S}{M_{CdS}}, \quad \delta' = \Delta \gamma'_{\max} \frac{A_{Cd}}{M_{CdS}}, \quad (8)$$

где δ и δ' – абсолютные величины нестехиометрии по атомам серы и кадмия; A_S и A_{Cd} – атомные массы серы и кадмия.

На рис. 2 приведены дифференциальные кривые кулонометрического титрования, на основании которых рассчитана ширина области гомогенности. Для ячейки типа (2) ширина области гомогенности составила $2,83 \cdot 10^{-3}$ ат. доли серы и $8,68 \cdot 10^{-4}$ ат. доли кадмия. Для ячейки типа (1) ширина области гомогенности составила $3,47 \cdot 10^{-4}$ ат. доли серы и $12,17 \cdot 10^{-4}$ ат. доли кадмия. Максимум на дифференциальной кривой отвечает стехиометрическому CdS.

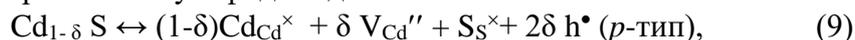
Протяженность области гомогенности с дефицитом серы меньше, чем протяженность области с дефицитом кадмия.

Эксперимент подтвердил данные [1] о том, что обработанный светом сульфид кадмия является соединением переменного состава с очень узкой двусторонней областью гомогенности и вакансионным механизмом разупорядочения в подрешетке кадмия в случае избытка серы ($Cd_{1-\delta}S$) и в подрешетке серы в случае дефицита серы ($CdS_{1-\delta}$), в отличие от [2], который описывает сульфид кадмия как односторонний дальтонид с дефицитом в подрешетке серы ($CdS_{1-\delta}$).

Рассчитанная по методу гетерогенных равновесий оценочная ширина области гомогенности (равна $8,44 \cdot 10^{-4}$ ат. доли) имеет тот же порядок величины, что и полученная в результате проведенного кулонометрического титрования.

Наличие двусторонней области гомогенности в сульфиде кадмия предполагает возможность $p-n$ перехода, отвечающего стехиометрическому полупроводниковому соединению.

Полученные при кулонометрическом анализе результаты позволили предложить следующий возможный механизм $p-n$ перехода при выводе серы в предположении вакансионного разупорядочения в нестехиометрическом сульфиде кадмия:

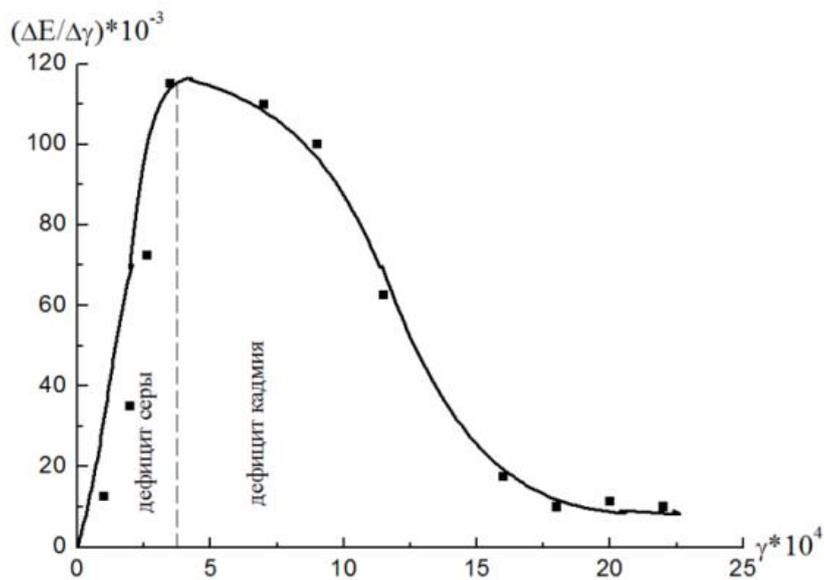


Анализ температурной зависимости ЭДС реакции (3) для ряда составов вблизи стехиометрического сульфида кадмия со стороны дефицита серы позволил рассчитать парциальные мольные величины процесса растворения серы в CdS (табл. 1).

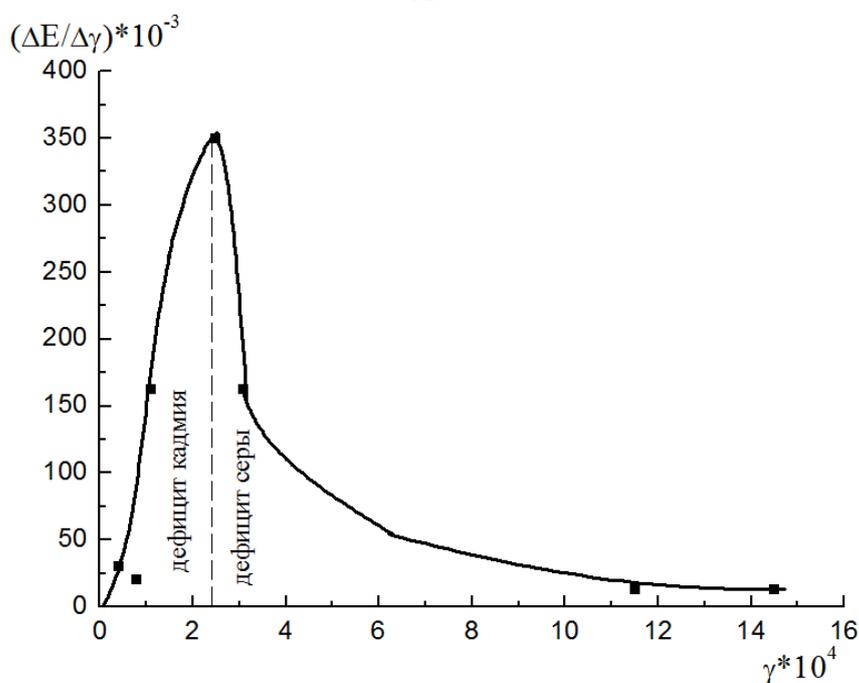
Т а б л и ц а 1

Зависимость парциальных мольных величин растворения серы в стехиометрическом CdS ($\gamma'_{\max} = 3,47 \cdot 10^{-4}$ ат.доли S) от температуры

Т, К	$E \pm 0.001,$ В	$-\Delta \bar{G}_S \pm 0.5,$ кДж/моль	$-\Delta \bar{S} \pm 1,$ Дж/моль · К	$-\Delta \bar{H}_S \pm 0.5$ кДж/моль
573	0.427	82.4	24	96.2
623	0.420	81.2	24	96.2
673	0.413	79.8	24	96.0
723	0.408	78.7	24	96.1
773	0.401	77.4	24	96.0



А



Б

Рис. 2. Дифференциальные кривые кулометрического титрования для ячеек: а (-) С | PbS, S | CaY₂S₄ – x мол.% Y₂S₃ | CdS_{1-δ} | C (+)
 б (-) С | Cd_{1-δ}S | CaY₂S₄ – x мол.% Y₂S₃ | PbS, Pb | C (+)

В соответствии с полученными данными процесс растворения серы экзотермичен, причем парциальная мольная энтальпия растворения ($-\overline{\Delta H}_S$) практически не зависит от температуры. Наблюдалось уменьшение величины $\overline{\Delta H}_S$ (увеличение $-\overline{\Delta H}_S$) при увеличении содержания серы в сульфиде кадмия $\text{CdS}_{1-\delta}$ (т.е. при уменьшении величины отклонения от стехиометрии) (табл. 2).

Таблица 2
Изотермическая (673 К) зависимость $-\Delta \overline{H}_S$ в $\text{CdS}_{1-\delta}$ от величины отклонения от стехиометрии ($\Delta\gamma$)

$\gamma \cdot 10^4$	$\gamma'_{\max} - \gamma = \Delta\gamma$	$-\Delta \overline{H}_S \pm 0.5$ кДж/моль
1.70	1.77	93.2
2.40	1.07	94.3
2.71	0.76	94.8
3.47	0	96.0

По данным работ Ю.Д. Третьякова [3; 5], тенденция изменения парциальной мольной энтальпии растворения позволяет судить о природе дефектов: увеличение $\overline{\Delta H}_i$ (уменьшение $-\overline{\Delta H}_i$) по мере возрастания величины нестехиометрии связано с увеличением вклада образования вакансий в общую $\overline{\Delta H}_i$. При междоузельном механизме дефектообразования зависимость $\overline{\Delta H}_i = f(\delta)$ обратна. Эта величина, связанная с химическим потенциалом электроактивного компонента в нестехиометрической фазе и выражаемая соотношением $\overline{\Delta H}_i = R \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial (1/T)} \right)_\delta$,

является суммой энергетических вкладов всех изменений, происходящих в системе:

$\overline{\Delta H}_i = \overline{\Delta H}_{\text{диссоц.}} + \overline{\Delta H}_{\text{ионизации}} + \overline{\Delta H}_{\text{образ. дефектов}} + \overline{\Delta H}_{\text{образ. ассоциатов}} + \overline{\Delta H}_{\text{аннигиляции дефектов}}$, причем энтальпия образования дефектов положительна, а вклад всех остальных составляющих, кроме $\overline{\Delta H}_{\text{образ. дефектов}}$, слабо зависит от нестехиометрии. Таким образом, тенденция уменьшения $\overline{\Delta H}_S$ (увеличение $-\overline{\Delta H}_S$) с уменьшением отклонения от стехиометрии свидетельствует в пользу вакансионной модели дефектообразования в сульфиде кадмия ($\text{CdS}_{1-\delta}$ и $\text{Cd}_{1-\delta}\text{S}$).

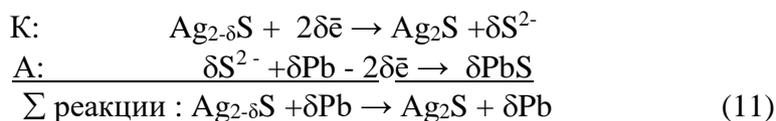
Сульфид серебра получали путем взаимодействия нитрата серебра (чда) с сероводородом с последующим таблетированием и отжигом в атмосфере аргона при 300 °C в течение 6 часов.

Кулонометрическое титрование проводили в ячейках типа (1, 2) с разделенным газовым пространством при температуре 330 °C и

напряжении 2В. Снижение температуры до нижнего уровня электролитического интервала, используемого в качестве мембраны ТЭ, связано с высокими коэффициентами диффузии серебра и возможным прорастанием дендритов при повышенной температуре.

При введении серы в ячейке (1) возникла поляризация электродов. Это может быть связано с тем, что сульфида серебра с дефицитом серы ($Ag_{2-\delta}S$) не существует.

Процесс кулонометрического титрования в ячейке (2) можно записать как:



На рис. 3 приведены кривые кулонометрического титрования в ячейке (2). Характер кривых подтверждает наличие односторонней области гомогенности для сульфида серебра.

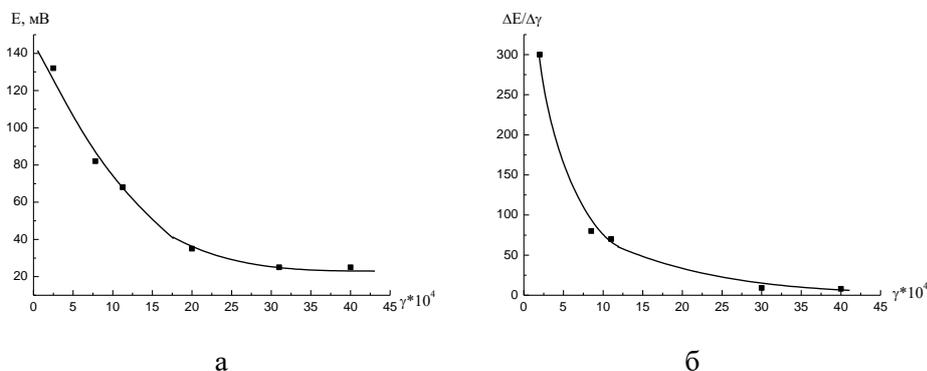


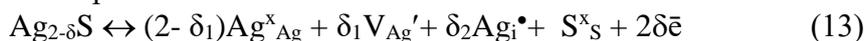
Рис. 3. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые кулонометрического титрования ячейки типа (-) С | $Ag_{2-\delta}S$ | $CaY_2S_4 - x$ мол.% Y_2S_3 | PbS, Pb | С (+)

Фаза с дефицитом серебра предполагает образование вакансий в подрешетке серебра и, в качестве компенсирующих дефектов, дырок



Однако, по данным [2], сульфид серебра даже с дефицитом в подрешетке серебра является полупроводником n-типа, а увеличение содержания серебра по отношению к стехиометрическому приводит к выделению второй фазы – серебра [1]. Электронная проводимость в таких фазах может возникать, если наряду с заряженными вакансиями V'_{Ag} часть ионов серебра из узлов перемещается в междоузлия, количество и размеры которых позволяют свободное обобщенное

движение ионов серебра и, как следствие, образование и движение свободных электронов:



Этот процесс может реализоваться при условии $\delta_2 > \delta_1$. Тогда кристалл $\text{Ag}_{2-\delta}\text{S}$ является полупроводником n-типа. Рассчитанная по уравнению типа (8) ширина области гомогенности $\text{Ag}_{2-\delta}\text{S}$ при температуре 330 °C составила $2 \cdot 10^{-3}$ ат. % серы. В табл. 3 представлены данные о ширине области гомогенности сульфида серебра при разных температурах с использованием различных методов исследования.

Таблица 3

Зависимость ширины области гомогенности $\text{Ag}_{2-\delta}\text{S}$ от температуры

Температура, °C	$\delta \cdot 10^5$, ат. доля серы	Литературный источник	Метод
100	1,2	[6]	Кулонометрического титрования с серебропроводящим халькогенидным стеклом
330	2,0	[данная работа]	Кулонометрического титрования с сульфидпроводящим ТЭ
500	10,0	[7]	Гетерогенных равновесий

Вне зависимости от метода исследования ширина области гомогенности закономерно увеличивается при увеличении температуры. Температурная зависимость ЭДС до титрования для ячейки (2) имеет отрицательный наклон. В табл. 4 приведены термодинамические характеристики процесса (11).

Таблица 4

Термодинамические характеристики процесса вывода серы из $\text{Ag}_{2-\delta}\text{S}$

Температура, °C	E, В	$\Delta G^0 \pm 0,1$, кДж/моль	$\Delta S^0 \pm 1$, Дж/моль·К	$\Delta H^0 \pm 1$, кДж/моль
25	0,607	-117,2	-156	-164
100	0,542	-104,6	-156	-163
200	0,461	-89,0	-156	-163
300	0,379	-73,1	-156	-163

Процесс экзотермичен, а энтальпия практически постоянна в исследуемом интервале температур. $-\Delta G^0$ реакции уменьшается с увеличением температуры и значительно отличается от стандартной свободной энергии образования стехиометрического сульфида серебра

[8]. Это связано с тем, что токообразующая реакция включает в себя не только термодинамические характеристики исследуемого полупроводникового соединения $Ag_{2-\delta}S$, но и термодинамические характеристики материала электрода сравнения – сульфида свинца.

Полученные данные позволили сделать следующие практические выводы:

1. Результаты исследования позволяют рекомендовать метод кулонометрического титрования в ячейках с использованием сульфидпроводящих твердых электролитов как самостоятельный и достаточно точный метод изучения нестехиометрических сульфидов или как метод коррекции их состава в пределах области гомогенности.
2. При выводе из нестехиометрического соединения компонента, находящегося в избытке, суммарный процесс будет включать в себя не только информацию об образовании исследуемого нестехиометрического соединения (полупроводника), но также и информацию об образовании другого соединения (акцептора). То есть термодинамические исследования в этом случае не совсем корректны.
3. При получении и изучении нестехиометрических соединений методом кулонометрического титрования электрохимическую ячейку нужно организовывать так, чтобы вводить в это соединение компонент, находящийся в дефиците. Тогда токообразующей является реакция растворения недостающего компонента в гомогенной фазе с образованием стехиометрического соединения.
4. Двусторонние фазы целесообразно изучать электрохимическим методом с помощью и катион- и анионпроводящих ТЭ.

Список литературы

1. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. М.: Наука, 1975. 195 с.
2. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 465 с.
3. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. М.: МГУ, 1974. 364 с.
4. Калинина Л.А., Широкова Г.И., Мурин И.В., Ушакова Ю.Н., Фоминых Е.Г. // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73, № 8. С. 1324.
5. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
6. Рыкова Т.С., Борисова З.Г., Калинина Л.А., Пазин А.В. Исследование природы проводимости халькогенидных стекол // Тр. междунар. конф. «Стекла и твердые электролиты». СПб, 1999.
7. Соединения переменного состава / под ред. Б.Ф. Ормонта. М.: Химия, 1969. 520 с.
8. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. СПб.: Иван Федоров, 2002. 240 с.

THE ELECTROCHEMICAL METHOD FOR RESEARCH THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF NONSTOICHIOMETRIC SULFIDES OF CADMIUM AND SILVER

**T.V. Mikhailichenko, L.A. Kalinina, E.V. Kosheleva, M.A. Pentin,
M.V. Andreev, Yu.N. Ushakova**

Vyatka State University, Institute of Chemistry and Ecology, Kirov

The possibility of obtaining non-stoichiometric sulfides of cadmium and silver, with controlled composition was considered, the symmetry and width of the range of homogeneity were investigated, the partial molar values of dissolved sulfur in the cadmium sulfide and the process of entering sulfur from the silver sulfide were determined. The combined method involving coulometric change in the composition of the samples and the method of EMF based on solid electrolyte system with sulfur ion conductivity was used. Mechanisms of defect formation in daltonian phases based on sulphides of cadmium and silver were proposed. The expediency of studying the two-way phase by electrochemical method using cation - and anion conductive solid electrolytes was justified.

Keywords: *coulometric titration, non-stoichiometric, homogeneity range, defect formation, solid electrolyte, vacancy mechanism, electrochemical cell, current-producing reaction.*

Об авторах:

МИХАЙЛИЧЕНКО Тамара Викторовна – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и физической химии, Вятский государственный университет (ВятГУ), mikh.tamara@gmail.com.

КАЛИНИНА Людмила Алексеевна – кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры неорганической и физической химии, ВятГУ, kla500@yandex.ru.

КОШЕЛЁВА Екатерина Валентиновна – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и физической химии, ВятГУ, kosh.katya@mail.ru.

ПЕНТИН Максим Александрович – аспирант кафедры неорганической и физической химии, ВятГУ, lab230@rambler.ru.

АНДРЕЕВ Михаил Владимирович - студент кафедры неорганической и физической химии, ВятГУ, lab230@rambler.ru.

УШАКОВА Юлия Николаевна – кандидат химических наук, доцент, зав. кафедрой неорганической и физической химии, ВятГУ, juliaushakova@rambler.ru.

Поступила в редакцию 30 марта 2017 г.

УДК 541.1:546.212

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ВОДЫ И ЧИСЛА ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ

О.Г. Теленкова, Н.Ф. Фаращук, Е.О. Маркова

Смоленский государственный медицинский университет, г. Смоленск

Образование аква-иона в результате ион-дипольного взаимодействия катиона или аниона растворенной соли с молекулами воды раствора количественно характеризуется числом гидратации или числом молекул воды, связанных с ионом. При оценке явления гидратации возникает проблема, поскольку числа гидратации ионов, найденные различными методами, варьируют в очень широких пределах. Установлены количественные содержания молекул воды в гидратной оболочке ионов растворов хлорида натрия разной концентрации с применением дилатометрического метода. Результаты исследования коррелируют с теми значениями чисел гидратации, которые получены другими исследователями.

Ключевые слова: *раствор, число гидратации, дилатометрический метод.*

Многочисленные исследования водно-электролитных систем показали, что их физико-химические свойства имеют целый ряд особенностей, не наблюдающихся у большинства других систем. Эти особенности связаны со структурированностью воды, которая, в свою очередь, зависит от свойств ионов, входящих в состав раствора [1].

Согласно гидратной теории Д.И. Менделеева, ион прочно связывает соседние молекулы воды и слабо воздействует на молекулы, которые располагаются в следующем слое, т.е. на вторую зону. О.Я. Самойлов [2] предположил, что ионы не жестко связывают молекулы воды, а лишь притягивают их к себе, но при этом обмен с соседними молекулами воды не прекращается. Процесс обмена он назвал трансляционным движением. В зависимости от влияния ионов на трансляционное движение молекул воды О.Я. Самойлов ввел понятие об ионной положительной и отрицательной гидратации. Такие ионы, как Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cl^- , имеющие большую плотность заряда, препятствуют трансляционному движению молекул воды. Они относятся к положительно гидратирующим. Такие ионы, как Rb^+ , Cs^+ , Br^- , относятся к ионам отрицательной гидратации. Они усиливают обмен между соседними молекулами воды, т. е. связи типа ион–вода становятся слабее связей вода–вода. При одинаковой или близкой плотности заряда

степень воздействия анионов на структурные особенности воды всегда меньше, чем у катионов.

В настоящее время представления о положительной и отрицательной гидратации нашли глубокое обоснование и подтверждаются большим числом экспериментальных работ. Предпринимаются различные попытки определить количественную характеристику положительной и отрицательной гидратации.

Гидратная оболочка иона имеет два слоя «связанной» воды: плотный, находящийся непосредственно у иона, и рыхлый. В плотном гидратном слое молекулы воды удерживаются сильным ион – дипольным взаимодействием. Молекулы воды, не участвующие в гидратации, называются «свободной» водой. Между плотным гидратным слоем и «свободной» водой находится рыхлый «деструктурированный» слой гидратной оболочки. Это совокупность случайных ассоциатов и отдельных молекул воды. Толщина плотного и рыхлого слоев и время их существования зависят от природы иона электролита, его концентрации и температуры [3].

Образование аква-иона в результате ион-дипольного взаимодействия катиона или аниона растворенной соли с молекулами воды раствора, количественно характеризуется числом гидратации, или числом молекул воды, связанных с ионом. При оценке явления гидратации возникает проблема, поскольку числа гидратации ионов, найденные различными методами, варьируют в очень широких пределах, например, для иона Na^+ от 1 до 71. Возможно, это связано с тем, что определяются различные типы гидратации (ближняя и дальняя) [4]. Согласно экспериментальным данным других авторов [5], размер сольватных оболочек в водных растворах электролитов составляет несколько десятков диаметров молекулы воды. Радиус аквакомплекса составляет не менее десяти диаметров молекул воды. По мнению авторов [6], в пределах сферы с таким радиусом будет находиться не менее 10^5 сольватных групп. Если радиус гидратной оболочки составляет 100 диаметров молекулы воды, то в объеме сферы, образованной таким радиусом, должно находиться около $9 \cdot 10^5$ сольватных групп. Есть также экспериментальные данные [6], которые свидетельствуют о том, что введение объемного электрического заряда в слабопроводящую жидкость сопровождается формированием надмолекулярных образований. Из оценок присоединенной массы воды, структурированной вокруг каждого иона, следует, что радиус такого надмолекулярного образования – «кластера» – составляют около 1 мкм. В сфере объемом, равным объему такого кластера, должно находиться более 10^{10} молекул воды. Согласно результатам исследований некоторых зарубежных ученых, числа гидратации ионов, как правило, отличаются друг от друга на несколько единиц. Например, гидратное число иона натрия равно 8.4 по Уошборну и 3.5 – по Робинсону–Стоксу

[7; 8]. Ни один из известных методов не обладает универсальностью и не дает полного представления этого сложного процесса. Для одного и того же иона данные, полученные разными методами, имеют значительный разброс. Это можно объяснить тем, что некоторые авторы рассматривают модель гидратации ионов с участием всех молекул воды в образовании гидратной оболочки (например, Реми), а другие – только молекулы непосредственно связанные с ионом (например, Бринтцмигер) [8; 9].

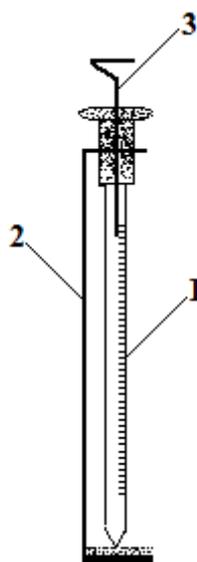
Целью настоящей работы является определение количественного содержания молекул воды в гидратной оболочке ионов с применением дилатометрического метода [10] и сравнение полученных результатов с данными других авторов.

Экспериментальная часть

Для определения содержания структурированной фракции в растворе соли нами впервые использовался капиллярный дилатометрический метод Н.Ф. Фаращука, основные конструктивные компоненты которого и дополнительные устройства составили предмет трех изобретений (патент № 2195651 от 2002 г, авторское свидетельство № 1710000 от 08.10.1991, авторское свидетельство № 1442186 от 08.08.1988). Дилатометрический метод обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами [10]. Он не предусматривает какого-либо физического воздействия на воду. Точно измеренный в обычных условиях начальный объем образца уже является основной отправной точкой для последующего расчета соотношения связанной (гидратированной) и свободной фракций воды. Последующее замораживание приводит всю воду в кристаллическое состояние. Метод не требует сложной аппаратуры, показывает стабильные результаты и может быть освоен в любой научной или клинической лаборатории. Он основан на свойстве воды увеличиваться в объеме при переходе в кристаллическое состояние. Свободная и связанная вода сильно различаются по своим свойствам. Связанная вода имеет более низкую температуру замерзания, меньшую теплоемкость, повышенную плотность. Свободная вода вымерзает при температуре немного ниже 0 °С. Связанная вода вымерзает при температуре ниже –20 °С. Из теории растворов следует, что понижение температуры замерзания раствора по отношению к температуре замерзания чистого растворителя пропорционально числу растворенных частиц, независимо от их природы. Отсюда следует, что чем ниже температура замерзания, тем больше частиц растворенного вещества, тем больше связанной воды.

Метод осуществляется с помощью комплекта оборудования: морозильная камера, микроскоп отсчетный МПБ-2, дилатометрическое устройство для измерения объема раствора до вымораживания и после него. Конструктивный узел дилатометрического устройства с

капилляром Панченко представлен на рисунке. Мы определяли объем набираемой жидкости по высоте ее столба в миллиметрах и соответственно вели отсчет снизу вверх. Капилляр Панченко взят нами потому, что его деления нанесены через 1 мм. Они совпадают с делениями отсчетного микроскопа, что позволяет регистрировать высоту столба в точности до 0.05 мм. Таким образом, мы учитываем изменения объема жидкости не в абсолютных величинах (мл), а по изменению высоты столба жидкости, что не меняет количественных расчетов.



Дилатометрическое устройство

Определение фракций воды производится следующим образом. В капилляр Панченко (1) набирают исследуемый раствор до высоты столба 90–92 мм, чтобы при кристаллизации воды объем раствора не выходил за пределы шкалы. Капилляр закрепляют в дилатометрическом устройстве (2), совмещают его с микроскопом МПБ-2 и регистрируют начальный объем (V_1) раствора с точностью 0.05 мм. В верхний конец капилляра вводится металлический зонд (3), нижний конец которого располагается примерно на высоте 1 см от верхнего мениска жидкости. Устройство с капилляром помещают в морозильную камеру в охлаждающую жидкость, в которой поддерживается постоянная температура $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Через 30 мин его извлекают из морозильной камеры и металлический зонд продвигают до упора в замерзший раствор. Нижний срез зонда фиксирует уровень максимального расширения раствора при кристаллизации свободной воды, который фиксируют под микроскопом. Регистрируют объем замерзшего раствора (V_2). Используя величины начального и конечного объемов

замерзающего раствора соли, рассчитывают процентное содержание жидкой воды по формуле:

$$C(\%) = \frac{V_1 \cdot K + (V_2 - V_1)}{V_1} \cdot 100$$

где V_1 – исходный объём воды; V_2 – объём воды после кристаллизации; K – коэффициент сжатия жидкости при охлаждении от комнатной температуры до температуры кристаллизации.

Эта величина рассчитывалась нами экспериментально, чтобы она соответствовала условиям лаборатории. Содержание структурированной воды рассчитывалось по формуле: % структурированной воды = 100% – % жидкой воды. Дилатометрический метод позволяет определять количество жидкокристаллических ассоциатов ЖКА (количество связанной воды). На гидратные комплексы оказывают влияние внешние условия, например, температура. Поэтому при проведении гидратации нами поддерживалась постоянная температура в лаборатории, чтобы исключить процесс разрушения гидратных систем за счет увеличения энергии теплового движения [7]. В эксперименте нами использовались 0.033 %, 0.1 %, 0.3 %, 0.5 %, 0.9%-ные растворы NaCl, приготовленные из реактивов марки х.ч.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что 0.9%-ный раствор хлорида натрия содержит $15,88 \pm 0,77\%$ связанной воды. В 100 г этого раствора содержится 5.51 моль воды, из них, по нашим данным, 0.875 моль связанной воды. Тогда число молекул связанной воды будет равно:

$$N = 0,875 \text{ моль} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул} = 5,27 \cdot 10^{23} \text{ молекул связанной воды}$$

Хлорид натрия – сильный электролит и с учетом его диссоциации и концентрации число ионов натрия и ионов хлора будет одинаковым и равно:

$$N(\text{Na}^+) = N(\text{Cl}^-) = 0,015 \text{ моль} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 9,03 \cdot 10^{21}$$

Общее число ионов в растворе будет равно $1,806 \cdot 10^{22}$.

Путем несложного расчета можно найти число молекул связанной воды, приходящейся на 1 ион:

$$\frac{N(\text{связанной воды})}{N(\text{ионов})} = \frac{5,27 \cdot 10^{23}}{1,806 \cdot 10^{22}} = 29$$

То есть в среднем на 1 ион соли хлорида натрия приходится примерно 29 молекул связанной воды. Таким же образом мы произвели расчеты количества молекул связанной воды, приходящейся на 1 ион, для 0.5%, 0.3%, 0.1% и 0.033% - ных растворов хлорида натрия. Данные представлены в табл. 1. Видно, что в растворе хлорида натрия значение содержания ЖКА с увеличением концентрации соли увеличивается.

Напротив, с ростом концентрации растворенного вещества количество ионов связанной воды, приходящихся на 1 ион, уменьшается.

Результаты наших экспериментов и данные других исследователей [4; 7; 9] представлены в табл. 2. При сравнении наших и литературных данных мы также учитывали концентрации используемых растворов, так как она влияет на числа гидратации.

Физико-химические методы определения чисел гидратации дают значения, сильно отличающиеся друг от друга. Например, для иона натрия найденное число гидратации колеблется от 1 до 71. Лучшая сходимость наблюдается для ионов с большой атомной массой. Различие в значениях чисел гидратации является следствием влияния вторичной гидратации на конечные результаты. Несмотря на корректность исходных предпосылок, эти данные могут рассматриваться в качестве первого приближения и не более.

Таблица 1

Показатели содержания ЖКА в и количества молекул связанной воды, приходящейся в среднем на 1 ион, в растворах хлорида натрия разной концентрации

Концентрация NaCl	Содержание ЖКА, % (M ± m)	Количество связанных молекул H ₂ O / ион
0.033 %	7.91±0.39*	357*
0.1 %	8.42±0.49*	137*
0.3 %	11.32±0.70*	61*
0.5 %	12.46±0.51*	40*
0.9 %	15.88±0.77	29

* - достоверность различий по сравнению с предыдущей концентрацией.

Таблица 2

Числа гидратации иона Na⁺ по данным некоторых авторов

Метод	Автор	Число гидратации Na ⁺
Коэффициент диффузии	Уошборн	8.4
Коэффициент диффузии	Смит	16.9
Скорость диффузии через мембрану	Бринтцигер	3
Зависимость коэффициента активности от концентрации	Робинсон и Стокс	3.5
Дилатометрический		29

Список литературы

1. Опарин Р.Д., Федотова М.В., Тростин В.Н. // Журнал структурной химии. 2002. Т. 43, № 3. С. 504–510.
2. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.
3. Слесарев В.И. Химия: Основы химии живого. СПб: Химиздат, 2000. 768 с.

4. Соловкин А.С. Неорганическая химия: Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий. М.: ВИНТИ, 1972. Т. 3. 98 с.
5. Стишков Ю.К. // Журн. техн. физики. 1997. Т. 67, № 10. С. 105–111.
6. Бойко В.И. // Изв. Томского политехнического университета. 2006. Т. 209, №. 4. С. 81–85.
7. Танганов Б.Б. // Фундаментальные исследования. 2009. № 4. С. 29–33.
8. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во. иностр. лит., 1963. 113 с.
9. Bottcher C.J.F., Bordewijk P. Theory of Electric Polarization. Amsterdam: Elsevier, 1992.
10. Фаращук Н.Ф. Метод количественного определения структурных фракций воды // Сб. докл. конгресса Экватек–2004. М., 2004. С. 988.

USE OF THE DILATOMETRIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF THE STRUCTURAL STATE OF WATER AND THE NUMBER OF ION HYDRATION

O.G. Telenkova, N.F. Farashchuk, E.O. Markova

Smolensk State Medical University, Smolensk

The formation of an aqua ion as a result of ion-dipole interaction of a cation or anion of a dissolved salt with water molecules of a solution is quantitatively characterized by the number of hydration or the number of water molecules bound to the ion. When assessing the phenomenon of hydration, a problem arises, since the numbers of hydration of ions, found by various methods, vary within very wide limits. The quantitative contents of water molecules in the hydrated shell of ions of solutions of sodium chloride of different concentrations were determined using the dilatometric method. The results of the study correlate with those values of the hydration numbers obtained by other researchers.

Keywords: *solution, number of hydration, dilatometric method.*

Об авторах:

ТЕЛЕНКОВА Олеся Геннадьевна – кандидат биологических наук, доцент кафедры общей и медицинской химии, Смоленский государственный медицинский университет, e-mail: olesyatelenkova@yandex.ru.

ФАРАЩУК Николай Федорович – доктор медицинских наук, профессор, заведующий кафедрой общей и медицинской химии СГМУ, e-mail: omh@smolgm.ru.

МАРКОВА Екатерина Олеговна – кандидат биологических наук, старший преподаватель кафедры общей и медицинской химии СГМУ, e-mail: smeshik-kate@mail.ru.

Поступила в редакцию 25 сентября 2017 г.

УДК 547.22:541.13:541.8:541.127

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ БЕНЗОИЛХЛОРИДА И СОЛЕЙ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В УСЛОВИЯХ ИНВЕРСИОННОГО ТРАНСФАЗНОГО КАТАЛИЗА

С.Л. Хилько, Р.Г. Семенова, Р.А. Макарова

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,
г. Донецк

Изучен процесс ацилирования низкотемпературных (экстракция при 20 °С) и высокотемпературных (экстракция при 100 °С) фракций натриевых солей гуминовых кислот хлористым бензоилом в условиях инверсионного трансфазного катализа (ИТК). Методом потенциометрического титрования показано, что реакция взаимодействия солей гуминовых кислот с бензоилхлоридом может протекать как по гидроксильным (-ОН), так и по карбоксильным (-СООН) группам.

Ключевые слова: соли гуминовых кислот, реакция ацилирования, инверсионный трансфазный катализ, потенциометрическое титрование.

Трансфазный катализ – это простой и удобный способ перевода органических реакций из водной фазы в углеводородную и один из эффективных методов получения органических соединений [1]. Инверсионный трансфазный катализ позволяет переводить органические реакции из углеводородной фазы в водную (инверсия фаз) [2, с. 1093-1094], что предпочтительнее, поскольку вода является наиболее экологичным растворителем в химии и средой для биохимических реакций.

Реакции конденсации с участием хлорангидридов, благодаря их высокой реакционной способности, широко применяются в органическом синтезе в качестве ацилирующих агентов для введения в синтезируемую молекулу остатка карбоновой кислоты (ацильная группа) [3, с. 1991–1995; 4, с. 153–160; 5, с. 95–103]. Высокая реакционная способность хлорангидридов карбоновых кислот обусловлена наличием атомов кислорода и хлора, как сильных электроноакцепторов, при одном атоме углерода, что создает большой положительный заряд на атоме углерода. Это способствует нуклеофильным атакам даже для слабых нуклеофильных групп.

Использование ацилониевых солей азинов и их N-оксидов в качестве высокоэффективных катализаторов в реакциях ацильного переноса при трансфазном катализе имеет множество важных применений в химии, биохимии и медицине. В литературе описана возможность применения трансфазного катализа с участием этих

соединений для ацилирования фенолов [6], аминокислот и пептидов [7, с. 943–949], при получении полимеров [8, с. 1304–1311] и биологически активных органических соединений [1; 9]. Ацилониевые соли азинов и их N-оксидов хорошо известны как высокореакционные электрофильные частицы и интермедиаты ряда гомогенно-каталитических превращений, в особенности, ацильного переноса (реакции ацилирования) [10; 11]. В качестве промежуточных продуктов в ряде этих реакций доказано образование N-ацилониевых солей, являющихся высокореакционноспособными соединениями, которые могут быть выделены и надежно идентифицированы [12, с. 583–675]. Реакции ацилирования в условиях трансфазного катализа с использованием в качестве катализатора ацилониевых солей азинов и их N-оксидов позволяют вводить в молекулы органических соединений ацильную группу, не подвергая исходные молекулы окислению или восстановлению. Реакции протекают быстро (в течение нескольких минут) и без нагревания [6]. Применение метода инверсионного трансфазного катализа для ацилирования природных полифенолов в литературе не описано.

Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой обширный класс природных полифенолов, способных участвовать в окислительно-восстановительных, сорбционных процессах и проявляющих поверхностную и биологическую активность. Высокая реакционная способность гуминовых кислот обусловлена наличием в составе их макромолекул большого количества функциональных групп, прежде всего, карбоксильных и гидроксильных. Для повышения эффективности природных гуминовых кислот перспективна их направленная химическая модификация при введении новых функциональных групп или изменении количества имеющихся в составе их макромолекулы групп. С помощью направленной химической модификации становится возможным регулирование поверхностно-активных [13, с. 851–859; 14, с. 31–40], комплексообразующих [15, с. 685–690], окислительно-восстановительных [16, с. 685–690; 17, с. 233–236; 18, с. 895–898; 19, с. 228–232; 20, с. 62–68; 21, с. 2257–2262; 22, с. 329–334; 23, с. 3575–3580] и других физико-химических свойств ГК, а также их биологической активности [24, с. 49–52; 25, с. 33–38]. Препараты гуминовых кислот (нативные и модифицированные) перспективны для применения в сельском хозяйстве [26; 27, с. 169–174], ветеринарии [28, с. 90–95; 29, с. 41–42], медицине [24, с. 49–52; 30] и технических направлениях [31, с. 30–33; 32, с. 20–25]. В этой связи получение препаратов на основе гуминовых кислот с заданными свойствами является актуальной задачей.

Целью работы было исследование реакции ацилирования гуминовых кислот, как природных полиоксикарбонатов, в условиях

инверсионного трансфазного катализа и определение возможных путей протекания реакции.

Экспериментальная часть

1. Соли гуминовых кислот (гуматы натрия, ГН) получали из аналитической пробы бурого угля Александрийского месторождения однократной экстракцией 0.1 н раствором NaOH. Соотношение твердой и жидкой фаз при экстракции составляло 1:8, температура экстракции 20 °С и 100 °С. Затем из «сырого» экстракта получали нерастворимые в воде гуминовые кислоты при осаждении 5 % раствором HCl, который добавляли при постоянном перемешивании до pH 1–2. Выпавший осадок гуминовых кислот отделяли от надосадочной жидкости центрифугированием. Осадок промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды (pH 6-7). Промытые гуминовые кислоты сушили в сушильном шкафу при температуре 80 °С до постоянной массы. Натриевые соли гуминовых кислот (ГН₂₀(исх) и ГН₁₀₀(исх)) получали растворением образцов сухих гуминовых кислот в 0.1 н растворе NaOH. Рассчитанное из данных титрования количество функциональных групп в 1 % растворе гумата натрия в ммоль/г для COOH-групп составляет 3.5, для OH-групп – 4.5 [33, с.50–59].

2. Химическую модификацию солей нативных гуминовых кислот осуществляли воздействием на них бензоилхлоридом (БХ) в условиях ИТК. Готовили раствор бензоилхлорида в дихлорметане (органическая фаза) и раствор гуминовой кислоты в 0.3 н. растворе NaOH (водная фаза). Затем к водной фазе добавляли катализатор (4-диметиламинопиридин N-оксид (ДМАП N-O)). Равные объемы органической и водной фаз (по 30 мл) смешивали в трехгорлой круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой. Реакционную смесь энергично перемешивали при температуре реакционной среды, равной 20 °С.

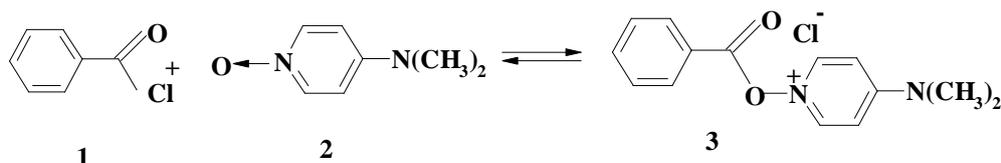
Периодически останавливали перемешивание, отбирали пробы органической фазы по 0.2 мл и регистрировали ИК-спектры в кювете из CaF₂ толщиной 0.013 см в диапазоне 1800–1400 см⁻¹. За ходом процесса следили по расходу бензоилхлорида в органической фазе. Наблюдалось уменьшение интенсивности полос поглощения колебаний карбонильной группы при 1775 см⁻¹ и 1735 см⁻¹ [34, с.1612–1616]. По окончании реакции (в ИК-спектрах отсутствуют полосы поглощения бензоилхлорида, либо концентрация БХ не меняется во времени) органическую и водную фазы разделяли при помощи делительной воронки. Ацилированные гуминовые кислоты (ГК₂₀(ацил) и ГК₁₀₀(ацил)) выделяли из водной фазы по методике, приведенной выше.

3. При потенциометрическом титровании объем титруемого раствора составлял 50 мл, а концентрация гумата натрия в титруемом растворе 0.1 %. Титрование проводили 0.1 н раствором HCl до pH = 1.0–

2.0. После добавления каждой порции титранта (0,2 мл) систему перемешивали на магнитной мешалке в течение 3 мин. Аналогично было проведено титрование раствора NaOH без гуминового вещества, содержащее такое же количество щелочи, как и в растворах гумата натрия (холостой опыт). Значение pH растворов измеряли на прецизионном pH-метре (Metrohm 744 pH Meter, Швейцария). Точки эквивалентности определяли дифференциальным методом, как максимумы на дифференциальных кривых: $\Delta pH/\Delta V = f(V_{HCl})$ [35].

Результаты и их обсуждение

Возможная схема реакций ацилирования гуминовых кислот по гидроксильным и карбоксильным группам в условиях ИТК хлорангидридом бензойной кислоты приведена на рис. 1. В качестве катализатора использовали 4-диметиламинопиридин-N-оксид, высокая эффективность которого доказана в ряде работ для реакций ацилирования различных фенолов и карбоновых кислот [38, с. 57–65; 39, с. 72–76; 40, с.485–495]. Специально поставленными опытами было показано, что без катализатора реакция бензоилирования гуматов практически не идет. Реакция ацилирования включает в себя взаимодействие бензоилхлорида (1) с катализатором ДМАП N-O (2) в органической фазе (дихлорметан), где эти вещества хорошо растворимы:



Образовавшийся хлорид N-бензоилокси-4-диметиламинопиридиния (3) переходит в водную фазу, поскольку его растворимость в воде выше, чем в дихлорметане, где и протекает реакция между этим соединением и ионами гумата натрия. Константа распределения для этого соединения в системе $H_2O - CH_2Cl_2$ составляет 96.1; измерена при $T = 293\text{ K}$ [6]). Высвободившийся после реакции катализатор (2) переходит в органическую фазу и каталитический цикл повторяется.

В работе изучена кинетика взаимодействия бензоилхлорида с двумя фракциями солей гуминовых кислот ($ГН_{20}(\text{исх})$ и $ГН_{100}(\text{исх})$) в зависимости от начальной концентрации БХ в исследуемых системах.

На рис. 2 приведены кинетические кривые расходования БХ, начальная концентрация которого в системе составляла $C_{БХ} = 0.052$ моль/л, в процессе взаимодействия с $ГН_{20}(\text{исх})$ и $ГН_{100}(\text{исх})$ в условиях ИТК. Как видно из этого рисунка, низкотемпературная фракция гумата натрия $ГН_{20}(\text{исх})$ реагирует с бензоилхлоридом в

идентичных условиях быстрее, чем высокотемпературная фракция ГН₁₀₀(исх).

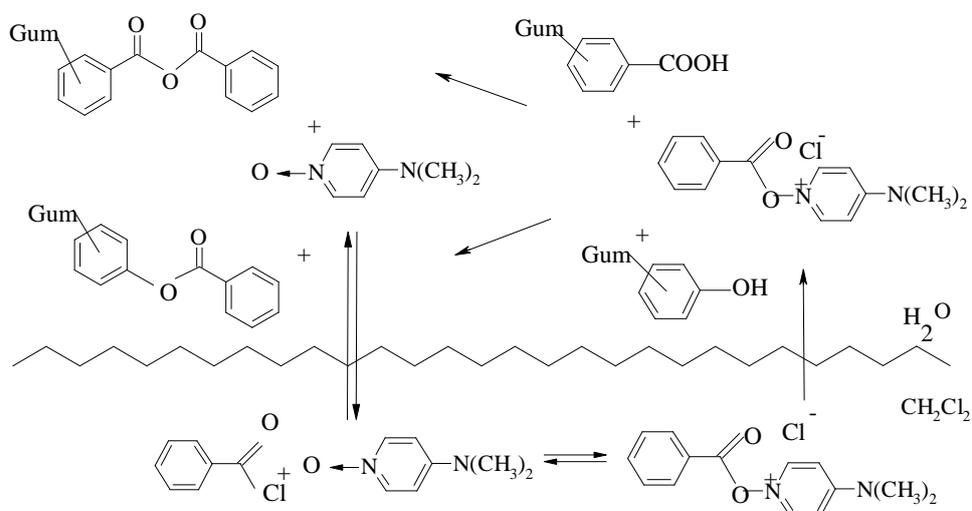


Рис. 1. Схема реакции ацилирования солей гуминовых кислот хлористым бензоилом в двухфазной системе вода–дихлорметан в присутствии катализатора ДМАП N-O

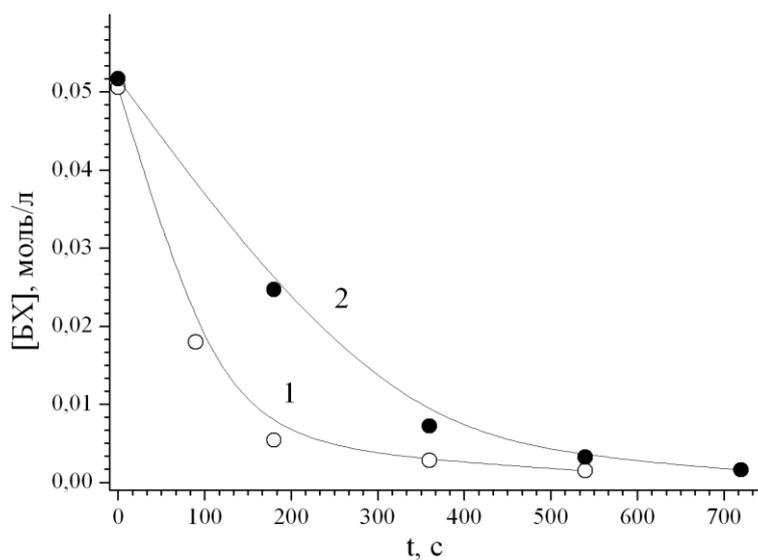


Рис. 2. Кинетические кривые расхода бензоилхлорида в реакции с солями гуминовых кислот, выделенными при разных температурах: 1 – ГН₂₀(исх); 2 – ГН₁₀₀(исх). [BX] = 0.052 моль/л, [ДМАПN-O] = $2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, [ГН] = 20.0 г/л, [NaOH] = 0.3 моль/л, pH=13.12; система H₂O – CH₂Cl₂

Также были получены кинетические кривые расходования БХ в процессе взаимодействия ГК₁₀₀(исх) при варьировании начальной концентрации БХ в системе. Как показано на рис. 3, изменение концентрации БХ во времени имеет линейный характер в координатах $\ln[\text{БХ}] = f(t)$.

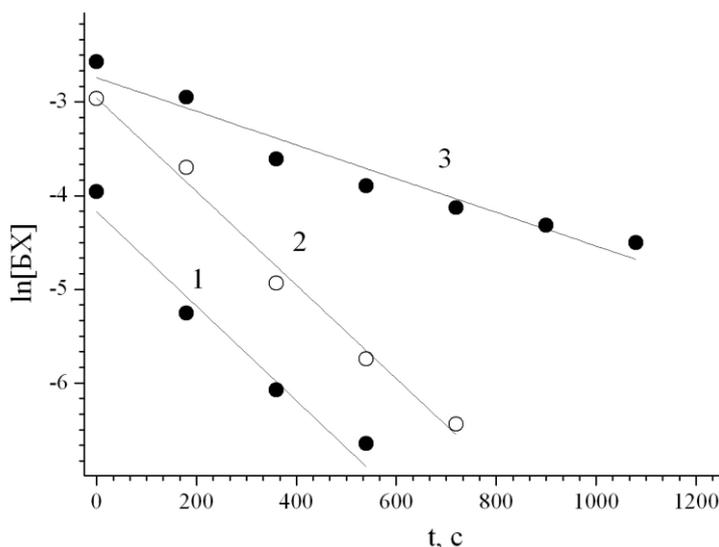


Рис. 3. Линейные анаморфозы кинетических кривых расхода бензоилхлорида при варьировании его концентрации ([БХ]) в реакции с исходной фракцией гумата натрия ГН₂₀(исх); [БХ], моль/л: 1 – 0.025; 2 – 0.052; 3 – 0.077. Система H₂O – CH₂Cl₂; [ДМАПН-О] = 2.5·10⁻⁴ моль/л; [ГН] = 20.0 г/л; [NaOH] = 0.3 моль/л; pH = 13.12

Определение кинетических закономерностей взаимодействия БХ с солями гуминовых кислот (ГН₂₀(исх) и ГН₁₀₀(исх)) дает возможность оптимизировать процесс ацилирования ГН. Согласно приведенной выше схеме (рис. 1), в процессе ацилирования должно происходить уменьшение количества -ОН и -СООН-групп и увеличение количества >C=O групп в структуре макромолекул ГК. Для подтверждения этого факта и определения количества этих групп было проведено потенциометрическое титрование нативных и ацилированных фракций солей гуминовых кислот. На рис. 4 приведены кривые потенциометрического титрования ГН₂₀(исх), ГН₂₀(ацил), ГН₁₀₀(исх) и ГН₁₀₀(ацил). Исходя из полученных данных, рассчитано количество функциональных групп -ОН и -СООН, приходящееся на 1 г фракций солей гуминовых кислот (см. таблицу). Как следует из таблицы, в продуктах ацилирования количество гидроксильных и карбоксильных групп меньше, чем в нативных формах ГК.

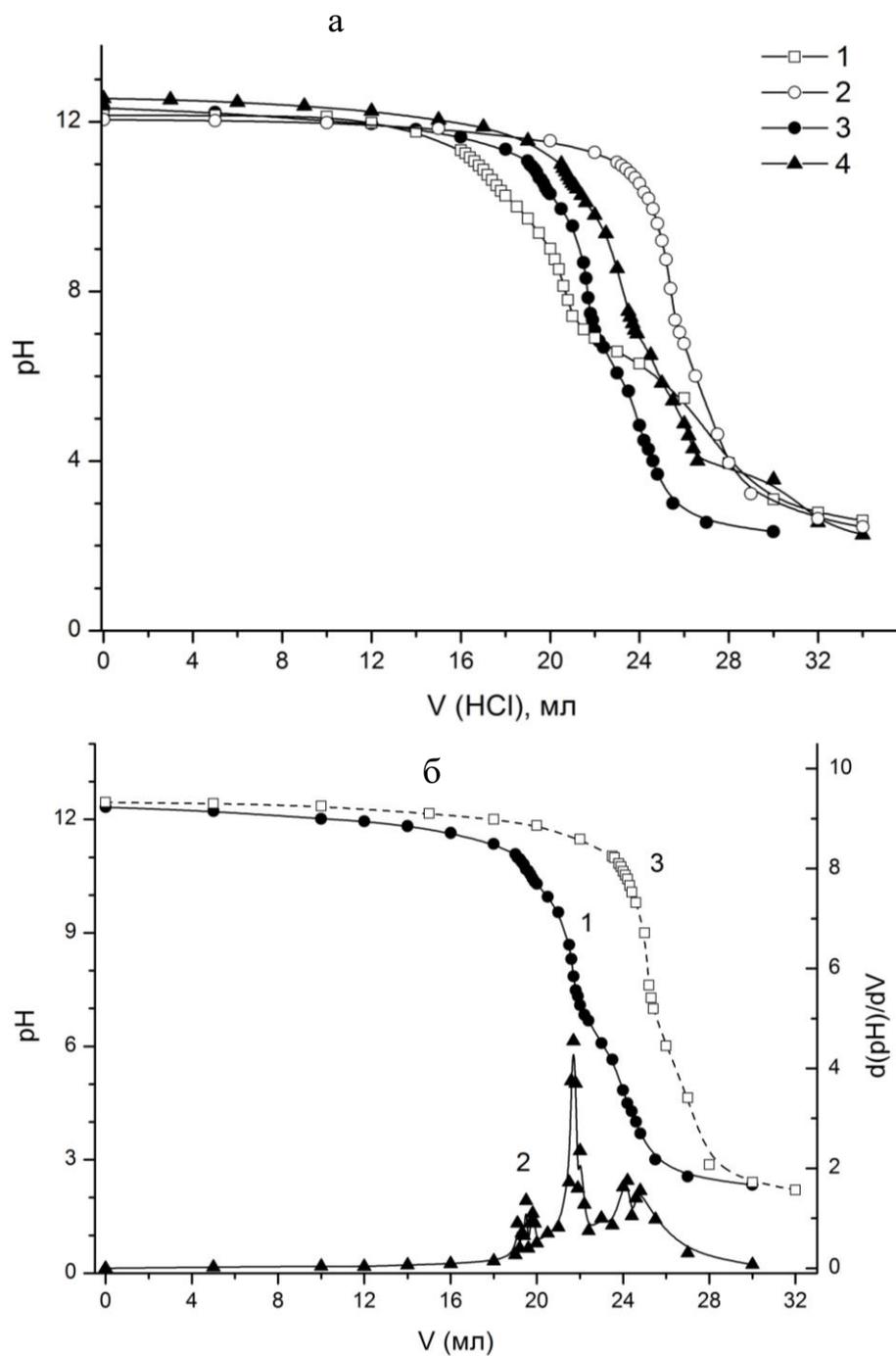


Рис. 4. Кривые титрования высокотемпературных (100 °С) и низкотемпературных (20 °С) фракций исходных и ацилированных солей гуминовых кислот. *а* – интегральные кривые: 1 – ГН₁₀₀(исх), 2 – ГН₁₀₀(ацил), 3 – ГН₂₀(исх), 4 – ГН₂₀(ацил). *б* – интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые титрования ГН₂₀(исх), 3 – кривая титрования 0.1 н раствора NaOH 0.1 н раствором HCl

Количество функциональных групп в исходных и ацилированных образцах фракций солей гуминовых кислот

Образец ГН	[БХ], моль/л	Количество функциональных групп, ммоль/г	
		-COOH	-OH
ГН ₁₀₀ (исх)	-	3.42	3.88
ГН ₁₀₀ (ацил)	0.025	1.71	2.74
	0.052	1.60	2.51
	0.077	1.48	2.28
ГН ₂₀ (исх)	-	3.50	4.50
ГН ₂₀ (ацил)	0.052	1.70	3.10

[БХ] – начальная концентрация БХ в системе при ацилировании ГН

Увеличение концентрации бензоилхлорида в реакции ацилирования приводит к снижению содержания -ОН и -COOH групп в структуре макромолекул ГК, доступных для титрования. При этом количество -ОН и -COOH групп, вступивших в реакцию ацилирования (разница между исходными и ацилированными образцами) с различными фракциями гуминовых кислот (ГН₁₀₀ и ГН₂₀) при одной концентрации БХ (0.052 моль/л), совпадают: для -COOH групп (1.8 ± 0.2) ммоль/г, для -ОН групп (1.4 ± 0.2) ммоль/г.

Выводы

1. Показана возможность проведения реакции ацилирования солей гуминовых кислот хлористым бензоилом в условиях инверсионного трансфазного катализа с использованием катализатора 4-диметил-аминопиридин-N-оксида.
2. Сравнение данных потенциометрического титрования нативных и ацилированных солей гуминовых кислот указывает на то, что реакция взаимодействия гуматов натрия с бензоилхлоридом протекает по гидроксильным (-ОН) и карбоксильным (-COOH) группам.
3. Показано, что одним из способов регулирования окислительно-восстановительных свойств нативных гуминовых кислот может быть их направленная химическая модификация, которая позволяет управлять свойствами природных субстратов путем изменения количества функциональных групп в составе макромолекулы за счет протекания реакции.

Список литературы

1. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. М.: Мир, 1987. 466 с.
2. Mathias L.J., Vaidya R.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108, № 2. P. 1093–1094.
3. Kuo C.S., Jwo J.J. // J. Organ. Chem. 1992. V. 57, № 5. P. 1991–1995.
4. Wang M.L., Ou C.C., Jwo J.J. // J. Mol. Cat. A.: 1995. V. 99, № 3. P.153–160.
5. Ou J.S., Chen R.H., Jwo J.J. // J. Mol. Cat. A. 1997. V. 110, № 2. P. 95–103.

6. Редько А.Н. Физико–химические характеристики N–ацилокси–пиридиниевых солей и их каталитические свойства в инверсионном межфазном катализе: дисс... канд. хим. наук. Донецк: Институт физико–органической химии и углехимии, 2009. 134 с.
7. Asai S., Nakamura H., Okada W., Yamada M. // *Chemical Engineering Science*. 1995. V. 50, № 7. P. 943–949.
8. Plescu S., Grozav I., Plesu N., Pascariu A., Pîa G. // *Polymer Engineering and Science*. 2008. V. 48, № 7. P. 1304–1311.
9. Яновская Л.А., Юфит С.С. Органический синтез в двухфазных системах. М.: Химия, 1982. 184 с.
10. Литвиненко Л.М., Олейник Н.М. Механизмы действия органических катализаторов: Основной и нуклеофильный катализ. Киев: Наук. думка, 1984. 263 с.
11. Jencks W.P. *Catalysis in chemistry and enzymology*. N.Y.: Dower, 1987. 467 p.
12. Oae S., Ogino K. // *Heterocycles*. 1977. V. 6. P. 583–675.
13. Хилько С.Л., Ковтун А.И., Файнерман В.Б., Рыбаченко В.И. // *Коллоидный журн*. 2010. Т. 72, № 6. С. 851–859.
14. Хилько С.Л., Ковтун А.И., Третинник В.Ю., Рыбаченко В.И. // *Химия твердого топлива*. 2010. № 2. С. 31–40.
15. Kalmykov S.N., Schafer Th., Claret F. et al // *Radiochim. Acta*. 2008. V. 9–11. P.685–690.
16. Szilagyí M. // *Fuel*. 1974. V. 53. P. 26–30.
17. Szilagyí M. // *Soil Sci*. 1971. V. 111. P. 233–236.
18. Alberts J.J., Schindler J.E., Miller R.W. // *Science*. 1974. V. 184. P. 895–898.
19. Skogerboe R.K., Wilson S.A. // *Anal. Chem*. 1981. V. 53. P. 228–232.
20. Sunda W.G., Kieber D.J. // *Nature*. 1994. V. 367. P. 62–68.
21. Lu X., Johnson W.D., Hook J. // *Env. Sci. Tecnol*. 1998. V. 32. P. 2257–2262.
22. Struyk Z., Sposito G. // *Geoderma*. 2001. V. 102. P. 329–334.
23. Gu B., Chen J. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2003. V. 67. – P. 3575–3580.
24. Федько И.В., Гостищева И.Р., Исмадова Р.Р. // *Химия растит. сырья*. 2005. № 1. С. 49–52.
25. Юдина Н.В., Писарева С.И., Пынченков В.И., Лоскутова Ю.В. // *Химия растит. сырья*. 1998. № 4. С. 33–38.
26. Лиштван И.И., Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ю. Физико–химическая механика гуминовых веществ. Минск: Наука и техника, 1976. 264 с.
27. Аляутдинова Р.С., Екатеринина Л.Н., Вишнякова Л.В. // *Кокс и химия*. 1984. № 2. С. 169–174.
28. Степченко Л.М., Жорина Л.В., Кравцова Л.В. // *Биологические науки*. 1991. № 10. С. 90–95.
29. Веремей Э.И., Журба В.А. // *Ветеринария*. 2002. № 8. С. 41–42.
30. Гостищева М.В. Химико–фармакологическое исследование нативных гуминовых кислот торфов Томской области: дисс... канд. фарм. наук. Пермь: Сибирский гос. медицинский университет. 2008. 182 с.
31. Гаврильчик Л.И., Быстрая А.В., Соловьев В.Л. и др. // *Торфяная промышленность*. 1991. № 8. С. 30–33.
32. Лиштван И.И., Маль С.С., Поверкова С.П. и др. // *Торфяная промышленность*. 1982. № 9. С. 20–25.

33. Хилько С.Л., Ковтун А.И., Рыбаченко В.И. // Химия тверд. топлива. 2011. № 5. С. 50–59.
34. Чотий К.Ю., Рыбаченко В.И., Титов Е.В. // Журн. орг. химии. 1987. Т. 57, № 7. С. 1612–1616.
35. Скотт Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. М.: Мир, 1979. Т. 1. 453 с.
36. Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикально–цепных реакциях окисления органических соединений. М.: Наука, 1973. 297 с.
37. Wilfred L.F. Armarego, Christina L.L. Chai. Purification Of Laboratory Chemicals. Elsevier Science. 2003. 608 p.
38. Lu Y.L., Jwo J.-J. // J. Mol. Cat. A: Chem. 2001. V. 170, № 9. P. 57–65.
39. Рыбаченко В.И., Редько А.Н., Шредер Г., Чотий К.Ю. // Наукові праці Донецького національного технічного університету. 2007. Вып. 119(9). С. 72–76.
40. Piescu S., Pascariu A., Plesu N., Popa A., Macarie L., Iliu G. // Polym. Bull. 2009. V. 63. P. 485–495.

KINETICS OF CONDENSATION REACTION OF BENZOYL CHLORIDE AND SALTS OF HUMIC ACIDS UNDER CONDITIONS OF INVERSE PHASE TRANSFER CATALYSIS

S.L. Khil'ko, R.G. Semenova, R.A. Makarova

The L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Donetsk

The process of acylation of low-temperature (extraction at 20 °C) and high temperature (extraction at 100 °C) fractions of sodium salts of humic acids by benzoyl chloride under conditions of inverse phase transfer catalysis was studied. By the method of potentiometric titration was showed that the reaction of salts of humic acids with benzoyl chloride can occur as on hydroxyl (-OH) both carboxyl (-COOH) groups.

Keywords: *humic acid salts, acylation reaction, inverse phase transfer catalysis, potentiometric titration.*

Об авторах:

ХИЛЬКО Светлана Леонидовна – старший научный сотрудник, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (г.Донецк), e-mail: sv-hilko@yandex.ru

СЕМЕНОВА Римма Григорьевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (г. Донецк).

МАКАРОВА Раиса Александровна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (г. Донецк).

Поступила в редакцию 30 марта 2017 г.

УДК 544.6

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ОТКЛИК ПОЛИАНИЛИНОВОГО АКТУАТОРА, ДОПИРОВАННОГО РАЗЛИЧНЫМИ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ АНИОНАМИ

А.А. Крылов, С.С. Рясенский

Тверской государственной университет, Тверь

Изучено влияние неорганических допантов с разным радиусом аниона на электромеханические свойства полианилинового актуатора

Ключевые слова: полианилин, актуатор, допирование

Ранее было показано, что под действием окисления и восстановления пленка полианилина может изменять свои геометрические размеры [1]. Нами было предположено, что это связано с изменением конформации молекул полианилина. В литературе описаны также аналогичные изменения, однако в качестве одного из механизмов этого явления предполагалась диффузия допирующих ионов. Для того чтобы уточнить, какой из механизмов наиболее вероятен, было проведено исследование, цель которого – изучить влияние допирующих анионов с различным радиусом на электромеханический отклик актуатора.

Экспериментальная часть

Для изучения электромеханических свойств был изготовлен актуатор в соответствии с рекомендациями [2]. Установка позволяла фиксировать изменение положения актуатора в зависимости от потенциала подложки. В качестве допирующих анионов были выбраны: Cl^- $r = 0.181$ нм, Br^- $r = 0.196$ нм, PO_4^{3-} $r = 0.238$ нм, SO_4^{2-} $r = 0.258$ нм. Измерения производили при одинаковом значении $\text{pH} = 1$. Степень окисления полианилина контролировали по потенциалу подложки, подключенной по трехэлектродной схеме к потенциостату. Методика эксперимента заключалась в погружении ЭХА в оптическую кювету. На актуатор (рис. 1) подавали потенциал от -200 до $+1100$ мВ относительно хлорсеребряного электрода. Установка позволяла не только подавать фиксированный потенциал, но и производить его сканирование в указанном выше диапазоне. За изменением положения актуатора наблюдали при помощи микроскопа, подключенного к веб-камере.



Рис. 1. Устройство актуатора: 1 – платиновая подложка; 2 – слой полианилина; 3 – сигнальный кабель; 4 – изоляционный лак

Обсуждение результатов

Эксперименты показали, что окисление и восстановление в присутствии допирующих анионов с различным радиусом происходит практически одинаково. На рис. 2 представлен график изменения геометрических размеров ЭХА в зависимости от потенциала подложки. Видно, что во всех случаях наблюдается практически одинаковый отклик ЭХА на величину потенциала. Эффективный радиус использованных в качестве допантов анионов существенно различается. Если бы основным механизмом изменения геометрических характеристик было внедрение допантов в структуру полимера, то можно было бы ожидать существенного различия отклика в зависимости от ионного радиуса аниона. Поскольку такая зависимость не обнаружена, можно считать, что основной причиной изменения электромеханического отклика является изменение конформации полимерной цепи, представленной на рис. 3 [1]. Как видно из рис. 3, окисленная форма имеет зигзагообразную конформацию, а восстановленная – более линейную. Допирующие ионы в данной схеме играют второстепенную роль и служат лишь для компенсации избыточного положительного заряда на азоте. Информацию о сравнительной скорости диффузии при допировании полианилина, вероятно, можно получить изучая циклическое допирование/дедопирование ПАни с одновременным наблюдением за электромеханическим поведением актуатора. Результаты этих исследований представлены на рис. 4. Как видно из рис. 4, нами зафиксирован своеобразный гистерезис, который заключается в том, что процесс окисления происходит быстро, а процесс восстановления замедлен. Эксперимент также показал, что величина «гистерезиса» практически не зависит от допирующего аниона. Таким образом, диаметр аниона практически не влияет на величину гистерезиса. Это ещё раз подтверждает предложенный нами механизм электрoхимического отклика полианилина. Интересно отметить, что

величина гистерезиса зависит от скорости сканирования потенциала в прямом и обратном направлении. Для остальных анионов были получены аналогичные зависимости. Если скорость сканирования превышает 140 мВ/с, то актуатор не успевает вернуться в исходное состояние и наблюдается постепенное смещение его до максимального искривления. Однако если актуатор выдержать некоторое время при потенциале -200 мВ, то он снова возвращается в исходное положение.

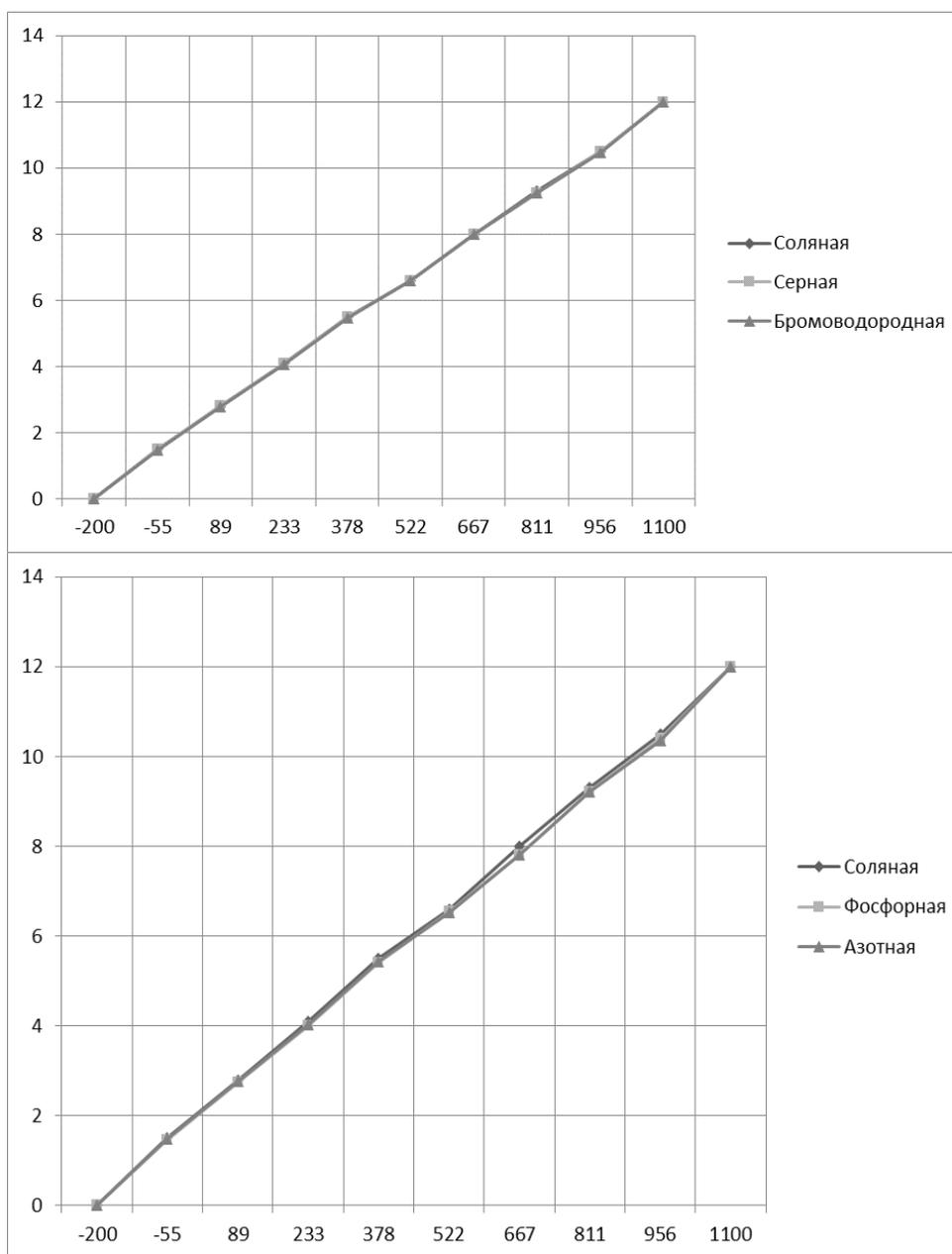


Рис. 2. Отклик актуатора в зависимости от потенциала подложки

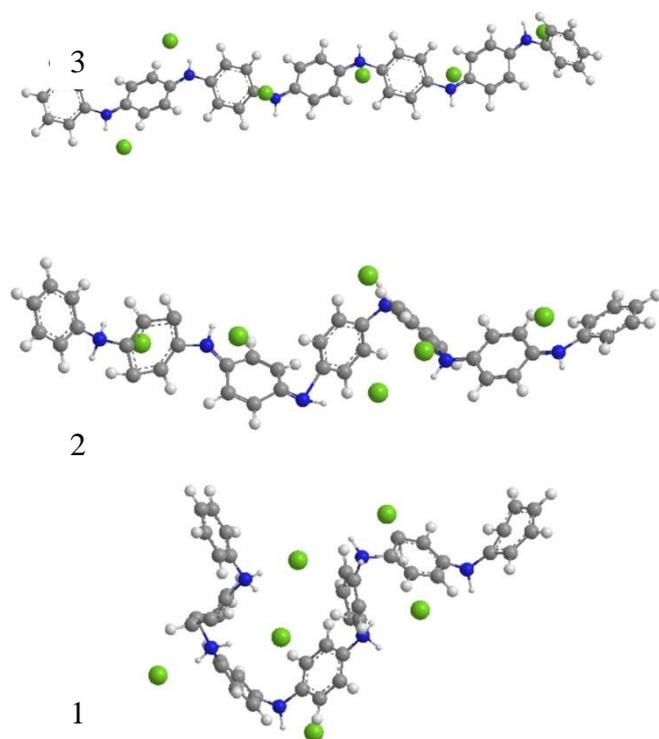


Рис. 3. Результаты расчета конформаций модельной молекулы полианилина в зависимости от степени окисленности. 1 – степень окисленности 1; 2 – степень окисленности 0.5; 3 – степень окисленности 0

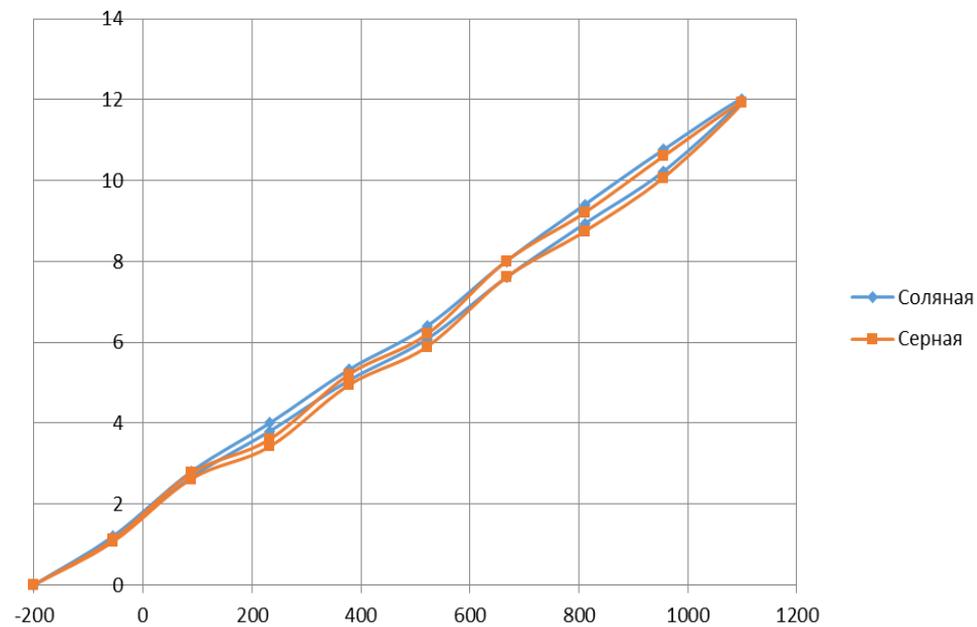


Рис. 4 Гистерезис

Список литературы

1. Рясенский С.С., Крылов А.А. // Вестник Тверского гос. ун-та. Серия: Химия. 2013. № 15.С. 9-13.
2. Рясенский С.С., Крылов А.А., Феофаова М.А., Баранова Н.В. // Высокомолек. соед. Сер. Б. 2015. Т. 57, № 4. С. 295–299.

ELECTROCHEMICAL RESPONSE OF A POLYANILINE ACTUATOR DOPED WITH VARIOUS INORGANIC ANIONS

A.A. Krylov, S.S. Ryasensky

Tver State University, Tver

The effect of doping anions of different radii on the electromechanical characteristics of polyaniline

Keywords: *polyaniline, actuator, doping*

Об авторах

КРЫЛОВ Анатолий Анатольевич - аспирант химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: tolya21@yandex.ru

РЯСЕНСКИЙ Сергей Станиславович – кандидат химических наук, доцент, декан химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: p000199@mail.ru

Поступила в редакцию 18 сентября 2017 г.

УДК 577.1:543.422.27

ОДНОСТАДИЙНЫЙ МЕТОД ЖЕЛИРОВАНИЯ L-ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНЫХ РАСТВОРОВ

М.М. Овчинников¹, В.С. Лагушева², С.Д. Хижняк², П.М. Пахомов²

¹Тверской государственный медицинский университет

²Тверской государственный университет

Разработан одностадийный метод желирования низкоконцентрированных водных растворов, содержащих аминокислоту L-цистеин, нитрат серебра и хлорид натрия. Процессы самоорганизации и механизм гелеобразования в системе изучены с помощью методов УФ-спектроскопии, динамического светорассеяния (ДСР), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и вискозиметрических исследований. Установлено, что на процесс гелеобразования существенное влияние оказывает соотношение концентраций исходных компонентов (ионов серебра и L-цистеина), и концентрация хлорида натрия.

Ключевые слова: нитрат серебра, L-цистеин, гидрогель, фрактальный кластер, супрамолекулярная структура.

Супрамолекулярные гидрогели привлекают повышенное внимание исследователей, как перспективные материалы для биомедицинского применения, и как интересные объекты для изучения процессов самоорганизации [1–3]. Супрамолекулярные гидрогели могут быть образованы низкомолекулярными соединениями различной природы - пептидами, аминокислотами и их производными и т.д, что обеспечивает их биосовместимость [4–6]. Благодаря высокому содержанию воды они идеально подходят для биологического применения в качестве покрытий ран, контактных линз, суперсорбентов, биосенсоров. Авторы детально исследовали процессы самоорганизации и гелеобразования в разбавленных цистеин-серебряных растворах (ЦСР), приготовленных на основе аминокислоты L-цистеин и нитрата серебра [7–10]. Структурно эти системы представляют собой совокупность положительно заряженных фрагментов пространственной сетки, распределенных в водной или водно-органической фазе. Фрагменты сетки построены из пересекающихся цепочек кластеров, которые, в свою очередь, образуются из молекул меркаптида серебра. ЦСР при концентрациях 0.003 М (по содержанию цистеина) не образует гель, однако он может быть переведен в гелеобразное состояние несколькими способами: изменением диэлектрической постоянной среды с помощью водорастворимых органических растворителей [8], добавлением в

раствор определенных анионов, играющих роль линкеров (скрепок) между положительно заряженными фрагментами, изменением заряда фрагментов, добавлением в раствор щелочи. Таким образом, гель в системах на основе ЦСР формируется в две стадии: сначала синтезируется ЦСР, а затем в него добавляется определенный компонент, стимулирующий гелеобразование. Кроме того, авторами была обнаружена новая система, полученная из N-ацетил-L-цистеина и нитрата серебра, способная образовывать гель при малых концентрациях компонентов в одну стадию [9]. Наблюдаемые в эксперименте примеры гелеобразования в одну стадию стимулировали поиск ответа на вопрос, возможен ли в системах на основе L-цистеина и солей серебра достаточно быстрый процесс гелеобразования в одну стадию? Выяснению этого вопроса посвящена данная работа.

Экспериментальная часть

В работе использованы реактивы: нитрат серебра 99% («Lancaster»), L-цистеин 99% («Acros»), хлорид натрия (х.ч.). Все растворы готовили на бидистиллированной воде.

Для приготовления смесей на основе L-цистеина (L-Cys) и нитрата серебра использовали водные растворы исходных компонентов с концентрацией 0,03 М. Смеси для испытаний получали по следующей схеме: к раствору L-Cys приливали рассчитанные количества раствора хлорида натрия, воды, а затем раствора нитрата серебра. При этом отношение молярной концентрации ионов серебра к концентрации L-Cys должно составлять заданное значение. Смесь растворов энергично перемешивали и оставляли на сутки в защищенном от света месте при комнатной температуре.

Электронные спектры исследуемых образцов регистрировали на спектрофотометре «Evolution Array» (фирма "Thermo Scientific") в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 мм.

Изучение образцов методом динамического светорассеяния (ДСР) проводили на анализаторе Zetasizer «Nano ZS» (фирма «Malvern») с He-Ne-лазером (633 нм) мощностью 4 мВт. Все измерения осуществлялись при 25 °С в конфигурации обратного рассеяния (173⁰), обеспечивающей наибольшую чувствительность прибора.

Вязкость, точнее, произведение динамической вязкости на плотность образца, измеряли на вибрационном вискозиметре SV-10 (фирма «A&D Company»), в котором вибрация сенсорных пластин осуществлялась с частотой 30 Гц и постоянной амплитудой около 1 мм. Измерение вязкости растворов и гелей проводили при температуре 19 °С.

Прочность гелей оценивали по характеру деформации столбика геля в пробирке при переворачивании её на 180 градусов. Соответствующая шкала деформаций приведена в работе [7].

Анализ морфологии гелей выполняли в центре коллективного пользования «Просвечивающая электронная микроскопия» МГУ, используя электронный микроскоп «Leo 912 AB OMEGA» («Carl Zeiss», Германия). Образцы наносили на медную сетку, покрытую формвар-углеродной пленкой толщиной около 100 нм, и высушивали на воздухе.

Результаты и их обсуждение

В данной работе установлено, что в результате смешивания водных растворов нитрата серебра, L-Cys и хлорида натрия при определенных концентрационных соотношениях компонентов запускаются процессы структурообразования, в результате которых в системе через некоторое время образуется гель. Результаты, полученные на вибрационном вискозиметре, показывают, что через 10 мин после смешивания исходных компонентов вязкость раствора монотонно возрастает (рис. 1а), что свидетельствует о структурировании образца. Характер зависимости вязкости от времени для этого же образца через два дня изменяется (рис. 1б). При стоянии происходит возрастание вязкости образца до значения 9.8 мПа с г/см³, а в результате измерения наблюдается уменьшение вязкости до 7.5 мПа с г/см³, что указывает на разрушение структуры под действием вибраций измерительных пластин.

Отметим некоторые закономерности гелеобразования. Установлено, что прочность образованных гелей зависит от концентраций компонентов и их соотношений. Так, на рис. 2 показаны зависимости прочности геля от соотношения концентраций иона серебра и цистеина при фиксированной концентрации хлорида натрия. Как видно из рисунков характер зависимости прочности гелей от соотношения концентраций Ag⁺/L-Cys имеет куполообразную форму, т.е. если задается определенная концентрация хлорид-иона в системе, то наибольшая прочность гелей наблюдается при определенных соотношениях концентраций иона серебра и цистеина, которые находятся в диапазоне значений 1.5–1.8, что существенно больше значения 1.25, характерного для ЦСР. Из анализа этих зависимостей можно также заключить, что при фиксированной начальной концентрации Ag⁺ в растворе, при заданном отношении Ag⁺/L-Cys, прочность геля, как правило, возрастает с увеличением концентрации хлорид-иона. Следует также отметить, что при достаточно больших концентрациях хлорид-иона в системе гели становятся мутными и в растворе может образоваться осадок. Однако прозрачные гели достаточно устойчивы и их прочность практически не изменяется в течение длительного времени (10–14 дней).

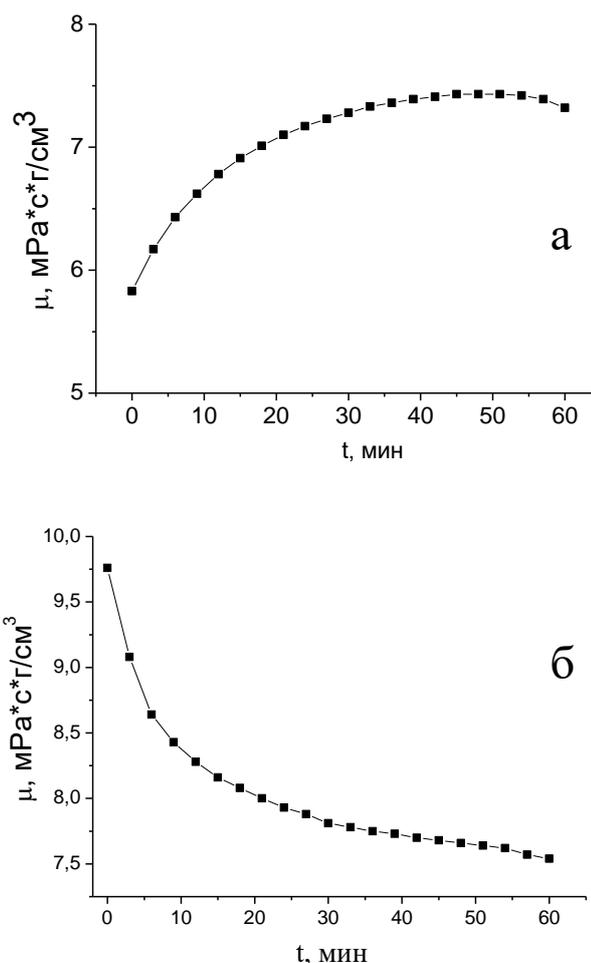


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости образца от времени: а – через 10 мин после смешения компонентов, б – через 2 дня, $T=19^{\circ}\text{C}$

Согласно данным ПЭМ, в гелях фиксируется сетка пересекающихся цепочек, образованных кластерами, как это видно на рис. 3. Подобная структура характерна для всех типов гелей, полученных на основе цистеина и нитрата серебра [7], и, вероятно, отражает физически возможную перколяционную структуру, формирующуюся в сильно разбавленных гелеобразующих растворах.

Исследование гелеобразующих растворов методом ДСР показало, что гидродинамический радиус агрегатов, регистрируемых в системе, зависит от концентрации исходных компонентов и времени стояния образца (рис. 4). Как и в случае гелей на основе ЦСР, полученных двухстадийным способом, значения гидродинамических радиусов намного превышают размер кластеров, наблюдаемых методом ПЭМ, размер которых, как правило, не превышает 2 нм (рис. 3а).

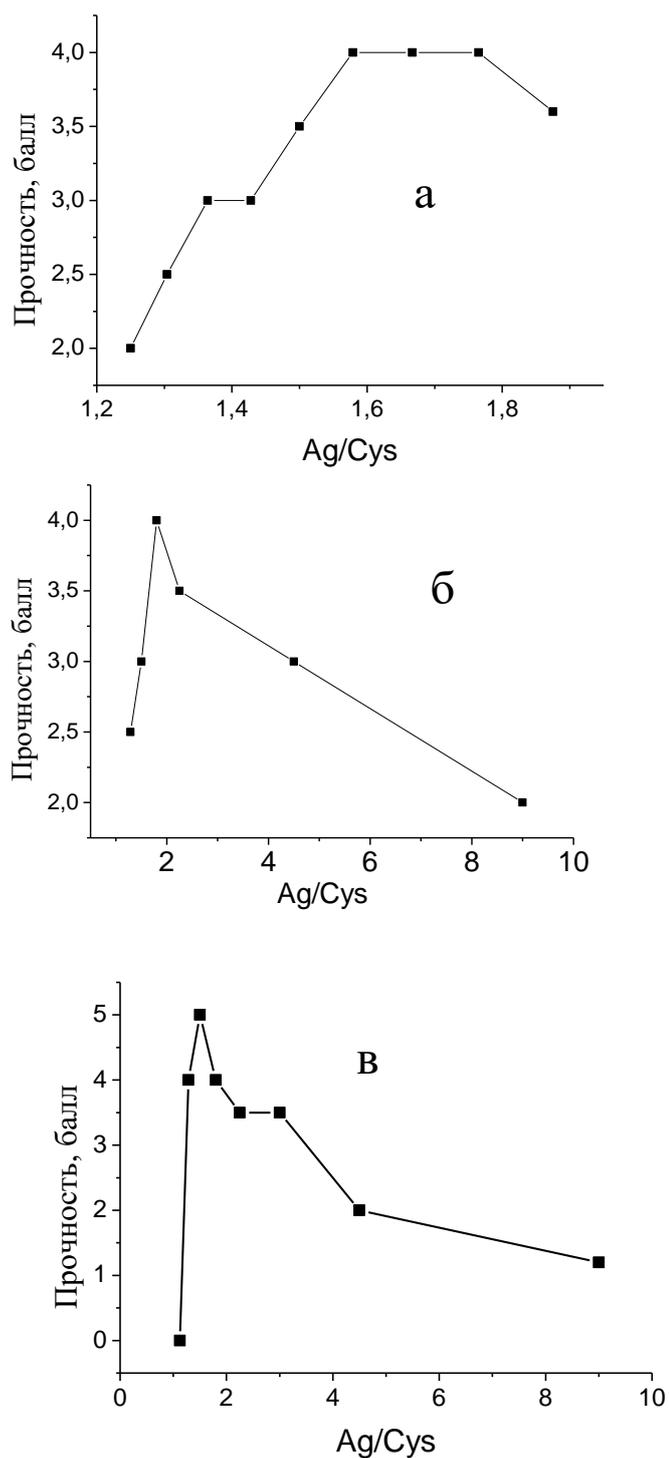
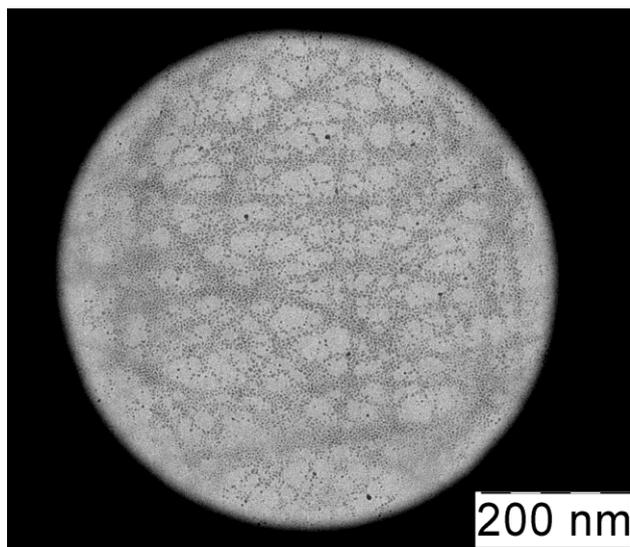
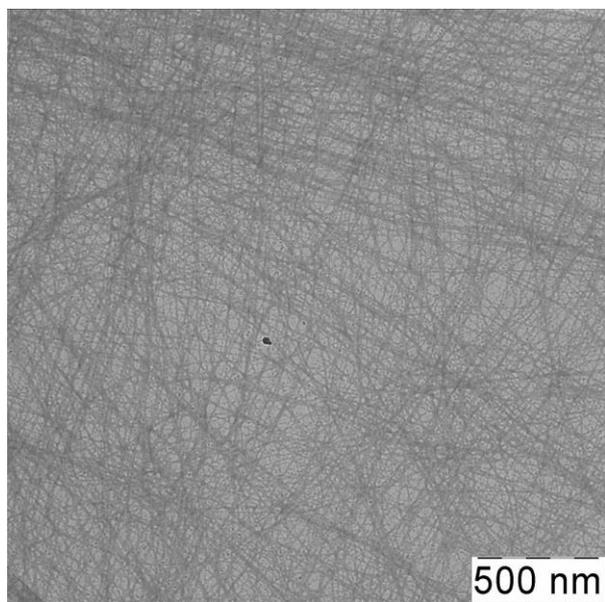


Рис. 2. Прочность гелей в зависимости от соотношения концентраций нитрата серебра и L-Cys при различном содержании хлорида натрия: а – $C_{NaCl} = 0.75$ мМ; б – $C_{NaCl} = 1.0$ мМ; в – $C_{NaCl} = 2.0$ мМ; $C_{AgNO_3} = 4.5$ мМ



а



б

Рис. 3. ПЭМ изображения гель-образца, полученного одностадийным методом, при различном увеличении. $\text{CAgNO}_3 = 3 \text{ мМ}$, $\text{CL-Cys} = 2 \text{ мМ}$, $\text{CNaCl} = 0.75 \text{ мМ}$

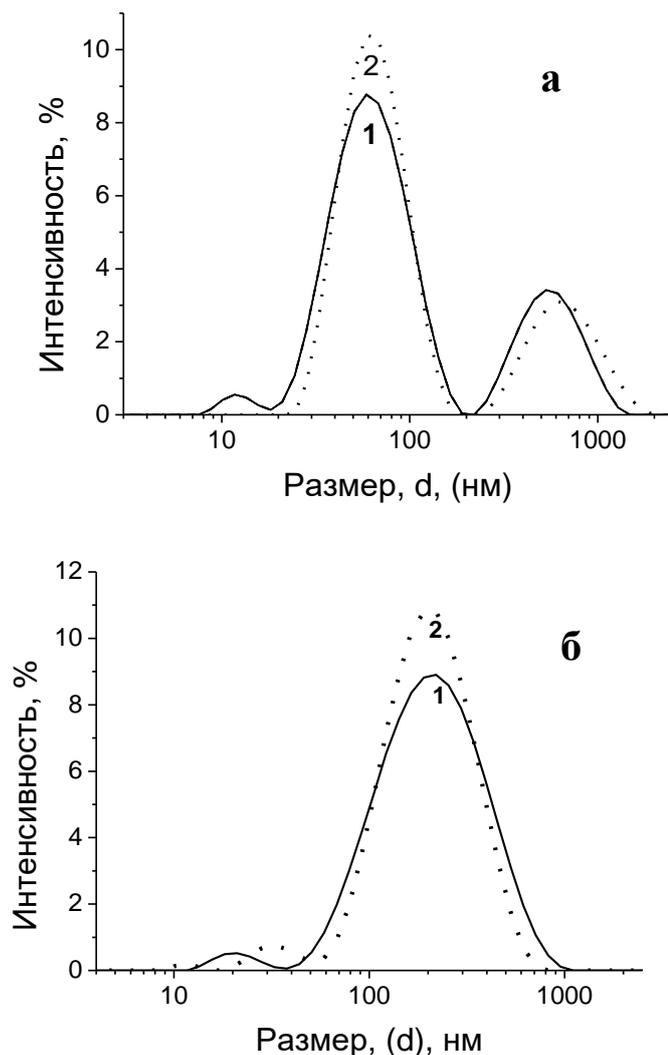


Рис. 4. Распределение частиц по размерам в системе AgNO₃-L-Cys-NaCl при различной концентрации исходных компонентов в зависимости от времени стояния образца: а – CAgNO₃ = 2.250 мМ, CNaCl = 0.375 мМ, CAg⁺/CL-Cys – 1.5; 1 – через 20 мин после смешения компонентов, 2 – через 1 день; б – CAgNO₃ = 1,125 мМ, CNaCl = 0.187 мМ, CAg⁺/CL-Cys – 1.5; 1 – через 90 мин, 2 – через 180 мин после смешения компонентов

Как и в случае с ЦСР, вероятная физическая интерпретация данных по ДСР состоит в том, что светорассеяние происходит на разреженных фрагментах пространственной сетки, т.е. структурах, характеризующихся фрактальной размерностью меньшей, чем 3. Следует отметить, что картина распределения рассеивающих центров по размерам для изучаемой системы отличается большой

изменчивостью. Вероятно, этот факт отражает неравновесный характер системы, способной пребывать в разных структурных состояниях.

Изучение электронных спектров проводилось для прозрачных растворов с соотношением молярных концентраций иона серебра к L-Cys, равном 1,5. Причем были сопоставлены спектры системы (Ag^+ -L-Cys-вода), не способной к гелеобразованию, и гелеобразующей системы (с тем же содержанием серебра и цистеина), но содержащей NaCl. Эти спектры приведены на рис. 5. Из рис. 5 следует, что в электронном спектре системы AgNO_3 -L-Cys (кривая 1) наблюдаются 2 полосы поглощения: в области ~ 316 нм и ~ 390 нм. Согласно нашим исследованиям эти же полосы поглощения характерны и для ЦСР, причем поглощение в областях 316 нм и 390 нм проявляются только в растворах с аналитической концентрацией цистеина более $1,3 \cdot 10^{-4}$ М, причем, чем больше концентрация исходных компонентов, тем более выражены эти полосы поглощения.

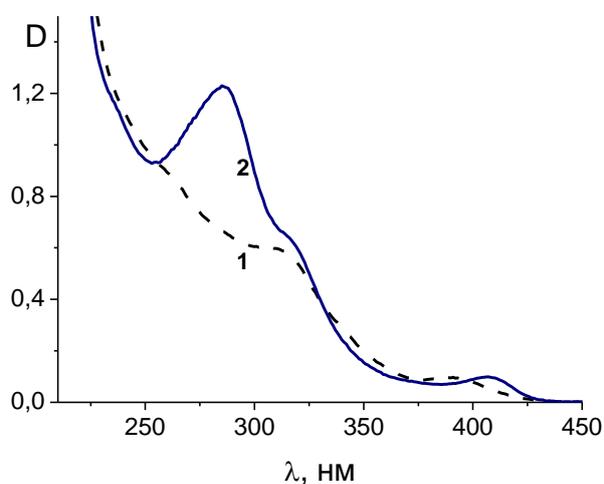


Рис. 5. Электронные спектры систем: AgNO_3 -L-Cys (1) и AgNO_3 -L-Cys-NaCl (2); $C_{\text{AgNO}_3} = 2.25$ мМ, $C_{\text{Cys}} = 1.5$ мМ, $C_{\text{NaCl}} = 0.375$ мМ

Этот факт указывает на связь данных полос поглощения со взаимодействием кластерных цепочек в растворе. В присутствии хлорид-иона происходит изменение в дисперсионной фазе системы, она становится способной структурироваться в гель, изменяется и УФ спектр раствора. Наблюдается хорошо выраженная полоса поглощения с максимумом 285 нм, имеется поглощение в области 315–320 нм, аналогичное поглощению системы без хлорид-иона, и присутствует слабая, но хорошо выраженная, полоса поглощения с максимумом ~ 410 нм (кривая 2). Таким образом, согласно электронному спектру геля, в присутствии хлорид-иона, сохраняются центры координации цепочек кластеров (или фрагментов сетки), которые характеризуются

поглощением в области 315–320 нм. Предположительно эти центры соответствуют взаимодействию супрамолекулярных цепочек в отсутствие ионов хлора и обуславливают гелеобразование в ЦСР при повышенных концентрациях компонентов (рис. 6, схема а) [10]. Центры связывания, характеризуемые поглощением в области 390 нм, видоизменяются, и их поглощение смещается в длинноволновую область. Видоизменение может состоять в том, что положительно заряженный ион серебра, связывающий цепочки, координируется с отрицательно заряженным ионом хлора, как это показано на схеме б (рис. 6).

Теперь можно систематизировать роль иона хлора в процессах гелеобразования. Так как положительный заряд связывающего центра после присоединения иона хлора уменьшается, то это способствует уменьшению кулоновского отталкивания связывающего центра от положительно заряженных кластерных цепочек или фрагментов сетки. Цепочки более прочно связываются, что способствует формированию геля. Если в растворе присутствуют свободные ионы хлора, то нельзя исключать, что они могут химически связывать разные цепочки, координируясь с атомами серебра в цепочках (схема в). Так, например, фторид-ион, не образующий химической (координационной) связи с ионом серебра, не способен стимулировать гелеобразование.

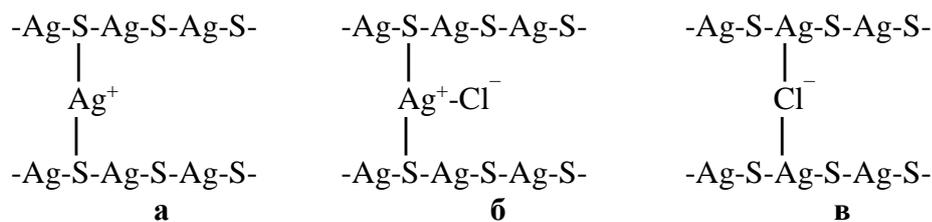


Рис. 6. Предполагаемые схемы участия хлорид-аниона в процессе гелеобразования в $\text{AgNO}_3\text{-L-Cys-NaCl-H}_2\text{O}$ системе

Отмеченная роль хлорид-иона имеет место как в случае одностадийного, так и в случае двухстадийного процесса гелеобразования, т.е. Cl^- способен стимулировать гелеобразование и в ЦСР, как, например, двухзарядный сульфат-ион. Но сульфат-ион не способен формировать гель в одну стадию в рассматриваемой системе. Причина заключается в том, что этот анион, благодаря кулоновскому притяжению к положительно заряженным кластерным цепочкам, препятствует развитию в растворе сильно разветвленной, перколяционной структуры. Двухзарядный анион связывает цепочки, способствуя, тем самым, коллапсу фрактальной структуры. В то же время хлорид-анион образует с ионом серебра незаряженный комплекс – $\text{Ag}^+\text{-Cl}^-$, который не препятствует формированию в системе фрактальной структуры, а встраиваясь между цепочками способствует

образованию перколяционной пространственной сетки. Согласно предварительным данным, аналогично хлорид-иону, одностадийный процесс гелеобразования может быть реализован в присутствии и других анионов, образующих с ионом серебра химические связи – бромид-, йодид-, роданид-ионов, но это предмет дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект №4.5508.2017/БЧ).

Список литературы

1. Supramolecular Polymers / Ed. by A. Ciferri. New York: Marcel Dekker, 2000.
2. Bernet A., Behr M., Schmidt H.-W. // Soft Matter. 2012. V. 8. P. 4873.
3. Qin L., Wang P., Guo Y., Chen C., Liu M. // Adv. Sci. 2015. 1500134. P. 1.
4. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. Супрамолекулярные гели. Тверь: Тверской гос. ун-т. 2011. 272 с.
5. Terech P., Weiss R.G. // Chem. Rev. 1997. V. 97. P. 3133.
6. Du X., Zhou J., Shi J., Xu B. // Chem. Rev. 2015. V 115. P. 13165.
7. Khizhnyak S.D., Komarov P.V., Ovchinnikov M.M., Zherenkova L.V., Pakhomov P.M. // Soft Matter. 2017. V. 13. P. 5168.
8. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Журн. структ. химии. 2011. Т. 52, № 6. С. 1203 – 1207.
9. Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Пахомов П.М. // Журн. структ. химии. 2014. Т. 55. № 1. С. 173–177.
10. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // Физико-химия полимеров. Тверь: Тверской гос. ун-т. 2007. Вып. 13. С. 140–147.

ONE-STAGE GELATION OF L-CYSTEINE-SILVER SOLUTIONS

M.M. Ovchinnikov¹, V.S. Laguseva², S.D. Khizhnyak², P.M. Pakhomov²

¹Tver State Medical University

²Tver State University

One-stage method for gelation of low-concentration aqueous solutions containing the amino acid L-cysteine, silver nitrate and sodium chloride has been discovered. Self-organization processes and mechanism of gelation in the system are studied by means of viscosimetry tests, UV spectroscopy, Dynamic Light Scattering (DLS), Transmission electron microscopy (TEM). It is established that gelation is mainly depends on molar ratio of silver ions and L-cysteine, as well as sodium chloride concentration.

Keywords: L-cysteine, silver nitrate, self-organization, supramolecular hydrogel, fractal cluster.

Об авторах:

ОВЧИННИКОВ Максим Максимович – научный сотрудник, Тверской государственный медицинский университет, e-mail: max.ms.ovchinnikov@yandex.ru

ЛАГУСЕВА Вера Сергеевна – аспирантка, Тверской государственный университет (ТвГУ), e-mail: laguseva-vera@yandex.ru

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, зав. лабораторией спектроскопии, Центр коллективного пользования, ТвГУ, e-mail: sveta_khizhnyak@mail.ru

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической химии, ТвГУ, e-mail: pavel.pakhomov@mail.ru

МЕДИЦИНСКАЯ ХИМИЯ

УДК 616.153.915-07

ИЗМЕНЕНИЕ ФОСФОЛИПИДНОГО СОСТАВА СЫВОРОТКИ КРОВИ У БОЛЬНЫХ КО-ИНФЕКЦИЕЙ ТУБЕРКУЛЁЗ/ВИЧ ПОД ВЛИЯНИЕМ АНТИРЕТРОВИРУСНОЙ ТЕРАПИИ

П.В. Макаров, А.В. Асеев, В.К. Макаров

Тверской государственный медицинский университет

Исследовали показатели фосфолипидных фракций сыворотки крови у 50 здоровых лиц, 50 больных ко-инфекцией туберкулёз/ВИЧ без антиретровирусной терапии и 50 больных ко-инфекцией туберкулёз/ВИЧ, получавших антиретровирусную терапию. Изучено относительное содержание следующих фракций общих фосфолипидов: суммарных лизофосфолипидов, сфингомиелина, фосфатидилхолина, фосфатидилэтанолamina. У больных ко-инфекцией туберкулёз/ВИЧ антиретровирусная терапия приводила к восстановлению почти до нормы метаболизма фосфолипидов, что проявлялось существенно более низким уровнем общих фосфолипидов, содержанием суммарных лизофосфолипидов, сфингомиелина, фосфатидилхолина и фосфатидилэтанолamina по сравнению с пациентами без данной терапии. Это может служить доказательством обоснованной эффективности применения антиретровирусной терапии у больных туберкулёзом и ВИЧ-инфекцией. Процентное содержание фосфатидилэтанолamina у больных ко-инфекцией туберкулёз/ВИЧ было в два раза выше, чем у пациентов, не получавших АРВТ.

Ключевые слова: ко-инфекция, ВИЧ-инфекция, туберкулёз, антиретровирусная терапия.

В последние десятилетие отмечается значительный рост сочетанной патологии – туберкулёз и ВИЧ-инфекция (ТБ/ВИЧ). Это приводит к формированию нового эпидемического процесса – ВИЧ ассоциированного туберкулёза. Ситуация приобретает характер эпидемии [1–3]. Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) прогнозирует, что при повышении уровня распространенности ВИЧ-инфекции среди населения будет увеличиваться и заболеваемость туберкулёзом [4; 5]. Туберкулёз остаётся второй ведущей причиной смертности при ВИЧ-инфекции [6]. Российская Федерация относится к числу стран с высоким уровнем туберкулеза и ухудшающейся эпидемиологической ситуацией по ВИЧ-инфекции. Заболеваемость туберкулёзом у пациентов с ВИЧ-инфекцией в 21–37 раз выше, чем у людей без ВИЧ-инфекции, а в отдельных исследованиях приведены

данные о риске развития туберкулеза на ранних стадиях ВИЧ-инфекции в 113 раз [7]. У больных ВИЧ-инфекцией смертность от туберкулёза (ТБ) достигает 43–89% [8]. Среди умерших пациентов с туберкулёзом больные сочетанной инфекцией ТБ/ВИЧ составляют более четверти, и доля их растёт. В 2014 г. заболеваемость ТБ у больных ВИЧ-инфекцией в 35 раз, а смертность от ТБ в 28 раз превысили эти показатели среди всего населения России [9].

Липиды являются одной из важнейших составляющих всех клеток организма [10]. Входя в состав клеточных мембран, фосфолипиды обуславливают их проницаемость, при этом обеспечивая нормальные процессы обмена в органах и тканях [11; 12]. Непосредственно участвуя в обеспечении целостности строения мембран, фосфолипиды поддерживают множество клеточных функций.

Цель работы состояла в том, чтобы определить изменения спектра сывороточных фосфолипидов под влиянием антиретровирусной терапии у больных ко-инфекцией туберкулёз/ВИЧ.

Экспериментальная часть

Проведение работы одобрено этическим комитетом. В обозначении диагнозов заболеваний мы пользовались Международной статистической классификацией болезней и проблем, связанных со здоровьем, десятый пересмотр [МКБ 10]. Согласно данной классификации рубрике В 20.0 соответствует болезнь, вызванная ВИЧ, с проявлениями микобактериальной инфекции.

Изучение клинико-лабораторных показателей производилось на базе Тверского областного центра по борьбе со СПИД и другими инфекционными заболеваниями (ТОЦ СПИД) и ЦНИЛ ГБОУ ВПО Тверской ГМУ Минздрава России в 2016-2017 гг. В работу вошли данные по 150 обследованным. Критериями включения в исследование больных ко-инфекцией с множественно лекарственно-устойчивым инфильтративным туберкулёзом и ВИЧ-инфекции в стадии 4А, явилось добровольное согласие пациентов на участие и использование результатов их обследования. Из исследования исключались больные с ВИЧ-инфекцией в стадии 4Б и диссеминированным туберкулёзом, а также пациенты с тяжелой сопутствующей патологией (сахарный диабет, нарушение функции печени, почек, онкологические процессы) и хроническими воспалительными заболеваниями в фазе обострения. У всех больных ВИЧ-инфекцией в стадии 4А была проанализирована клиническая картина, биохимические показатели, данные общеклинического исследования крови. Использовались методы определения иммунного статуса больных путем определения количества CD4 Т-лимфоцитов, количественное определение концентрации вируса ВИЧ в крови методом полимеразной цепной

реакции. Липидный спектр сыворотки крови был изучен у 150 человек. Уровень общих липидов, отдельных фракций фосфолипидного спектра сыворотки крови был исследован у 50 здоровых лиц, 50 больных с ко-инфекцией лекарственно чувствительного инфильтративного туберкулёза и ВИЧ-инфекции в стадии 4А у лиц, не получавших антиретровирусную терапию (группа 1), 50 больных с ко-инфекцией лекарственно-чувствительного инфильтративного туберкулёза и ВИЧ-инфекции в стадии 4А у лиц, получавших антиретровирусную терапию (группа 2). Диагноз ВИЧ-инфекция и инфильтративный туберкулёз был подтвержден у всех пациентов на основании эпидемиологических, клинических и лабораторных методов обследования. Эпидемиологическими критериями высокой вероятности инфицирования являются обнаружение у обследуемого таких факторов заражения, как половые контакты с ВИЧ-инфицированным лицом, совместный парентеральный прием наркотиков с ВИЧ-инфицированным, переливание донорской крови, полученной от ВИЧ-инфицированного лица. О заметном риске заражения речь может идти в тех случаях, когда обследуемый сообщает о половых связях или о парентеральном приеме наркотиков на территориях, где ВИЧ-инфекция значительно распространена среди той группы населения, к которой принадлежит обследуемый. Для постановки диагноза использовалась Российская классификация ВИЧ-инфекции, предложенная академиком РАМН В.В. Покровским (версия 2001 г.) [8]. Она позволяет осуществлять клиническое и диспансерное наблюдение за ВИЧ-инфицированными лицами, прогнозировать течение заболевания и определять тактику ведения больного, показания к назначению лекарственных препаратов.

Иммунологические исследования определения абсолютного количества CD4-лимфоцитов проводились методом проточной цитометрии на анализаторе Cytomic FC 500 с применением моноклональных антител. Вирусная нагрузка определялась методом полимеразной цепной реакции на приборе Abbot m2000rt.

Средний возраст больных сравниваемых групп был близким. Средний возраст группы сравнения здоровых лиц составил 28.5 ± 5.3 года, у больных ТБ/ВИЧ группы 1 – 30.1 ± 4.8 года, у больных ТБ/ВИЧ группы 2 – 30.3 ± 8.2 года. Количество мужчин и женщин в сравниваемых группах было приблизительно одинаковым.

Липиды выделяли по Фолчу [13] и фракционировали модифицированным методом [14] с определением процентного содержания минорных липидных компонентов сыворотки крови одновременно с основными липидными фракциями с применением метода денситометрии и современного высокоточного денситометра Shimadzu CS-9000 (Япония).

Общие липиды определяли по Маршу [15]. Изучено относительное содержание следующих фракций общих фосфолипидов (ФЛ): суммарных лизофосфолипидов (ЛФЛ), сфингомиелина (СМ), фосфатидилхолина (ФХ), фосфатидилэтаноламина (ФЭ). Результаты содержания каждого липида выражались в процентах относительно уровня общих фосфолипидов и абсолютных величинах.

Статистическая обработка полученных данных проводилась с использованием компьютерных программ Excel и Biostat.

Результаты и обсуждение

Содержание общих липидов у больных 1-й группы ВИЧ-инфекцией в стадии 4А было выше ($430.4 \pm 8,4$ мг%) по сравнению со здоровыми лицами (353.1 ± 13.1 мг%). Разница достоверна ($P < 0.001$). Содержание общих липидов у больных 2-й группы было ниже, чем у здоровых лиц, и составило 301.5 ± 27.4 мг% соответственно. Разница достоверна ($P < 0.05$). Сравнение относительного содержания фракций фосфолипидов сыворотки крови (табл. 1) показало, что у больных ТБ/ВИЧ, не получавших антиретровирусную терапию (АРВТ), относительное содержание суммарных ЛФЛ было выше, а ФЭ и ФХ – ниже, чем у здоровых лиц. Показатели сфингомиелина практически не отличались от нормы.

Больные 2-й группы (лечение туберкулёза + АРВТ) характеризовались более низким уровнем ЛФЛ и СМ и более высоким ФЭ по сравнению со здоровыми лицами. Содержание фосфатидилхолина было близким к норме. Больные инфильтративным туберкулёзом и ВИЧ-инфекцией, получавшие лечение туберкулёза и АРВТ (табл. 2), отличались от пациентов первой группы более низким относительным содержанием ЛФЛ, СМ. Процентное содержание ФХ у больных, получавших лечение, было выше, а ФЭ существенно, практически в два раза выше, чем у пациентов, не получавших АРВТ.

Абсолютные значения всех фракций фосфолипидов у больных ТБ/ВИЧ без АРВТ (группа 1) были выше (табл. 3), чем у здоровых лиц в других группах пациентов с туберкулёзом. Это связано с тем, что в данной группе 1 уровень общих фосфолипидов был значительно выше по сравнению с другими сравниваемыми группами. Последнее уменьшает диагностическое значение исследования только абсолютного уровня липидных и фосфолипидных фракций, так как не демонстрирует изменения соотношений между ними в динамическом процессе метаболизма липидов в организме при различных патологических процессах.

Больные с ко-инфекцией ТБ/ВИЧ отличались от здоровых лиц достоверно более низким уровнем суммарных лизофосфолипидов, сфингомиелина, фосфатидилхолина и фосфатидилэтаноламина,

вероятно, за счёт исходно более низкого содержания сывороточных общих фосфолипидов.

Таблица 1

Фосфолипидный состав сыворотки крови
у здоровых лиц и больных ТБ/ВИЧ по группам

Фосфолипиды	Показатели фосфолипидов ($M \pm m$) в отн. %		
	Здоровые лица (n=50)	ТБ/ВИЧ/ группа 1 (n=50)	ТБ/ВИЧ группа 2 (n=50)
ЛФЛ	27.5±0.6	34.3±1.2 ³	25.3±0.9 ¹
СМ	24.0±0.4	25.2±0.5	22.5±0.7 ¹
ФХ	36.2±0.7	29.3±0.9 ³	35.4±1.0
ФЭ	10.2±0.4	8.2±0.3 ³	16.8±0.6 ³

Примечание: 1, 2, 3 – достоверность различий показателей у больных ТБ/ВИЧ и здоровых лиц (1- $p < 0,05$, 2- $p < 0,01$, 3- $p < 0,001$)

Таблица 2

Фосфолипидный состав сыворотки крови
у больных ТБ/ВИЧ по группам

Фосфолипиды	Показатели фосфолипидов ($M \pm m$), %		P
	ТБ/ВИЧ группа 1 (n=50)	ТБ/ВИЧ группа 2 (n=50)	
Лизофосфолипиды	34.3±1.2	25.3±0.9	<0.001
Сфингомиелин	25.2±0.5	22.5±0.7	<0.01
Фосфатидилхолин	29.3±0.9	35.4±1.0	<0.001
Фосфатидилэтаноламин	8.2±0.3	16.8±0.6	<0.001

Примечание: P - достоверность различий показателей у больных ТБ/ВИЧ 1- й и 2-й групп

Таблица 3

Фосфолипидный состав сыворотки крови
у здоровых лиц и больных ТБ/ВИЧ по группам

Фосфолипиды	Показатели фосфолипидов ($M \pm m$) в мг %		
	Здоровые лица (n=50)	ТБ/ВИЧ группа 1 (n=50)	ТБ/ВИЧ группа 2 (n=50)
Общие ФЛ	64.9±2.1	137.5±19.5	53.2±4.3
ЛФЛ	17.6±0.6	46.9±2.6 ³	13.4±0.4 ³
СМ	15.5±0.2	34.5±0.7 ³	11.9±0.2 ³
ФХ	23.5±0.4	40.1±1.0 ³	18.7±0.3 ³
ФЭ	6.6±0.2	11.2±0.3 ³	8.9±0.2 ³

Примечание: 1, 2, 3 – достоверность различий показателей у больных ТБ/ВИЧ и здоровых лиц (1- $p < 0,05$, 2- $p < 0,01$, 3- $p < 0,001$).

Пациенты с ко-инфекцией ТБ/ВИЧ, получавшие антиретровирусную терапию, отличались от больных без АРВТ (табл. 4) существенно более низким содержанием суммарных лизофосфолипидов, сфингомиелина, фосфатидилхолина и фосфатидилэтаноламина, что может служить доказательством обоснованной эффективности применения антиретровирусной терапии у больных туберкулёзом и ВИЧ-инфекцией.

Т а б л и ц а 4

Фосфолипидный состав сыворотки крови у больных ВИЧ/туберкулёз по группам

Фосфолипиды	Показатели фосфолипидов ($M \pm m$), мг%		P
	ТБ/ВИЧ группа 1 (n =50)	ТБ/ВИЧ группа 2 (n =50)	
Общие ФЛ	137.5±19.5	53.2±4.3	<0.001
Лизофосфолипиды	46.9±2.6	13.4±0.4	<0.001
Сфингомиелин	34.5±0.7	11.9±0.2	<0.001
Фосфатидилхолин	40.1±1.0	18.7±0.3	<0.001
Фосфатидилэтаноламин	11.2±0.3	8.9±0.2	<0.001

Примечание: P - достоверность различий показателей у больных ТБ/ВИЧ, не получавших АРВТ (группа 1), и получавших АРВТ (группа 2)

Пониженное относительное содержание ЛФЛ и СМ в сыворотке крови у больных ко-инфекцией ТБ/ВИЧ под влияние АРВТ может быть следствием ингибирования активности эндогенных фосфолипаз, нарушений процессов рецилирования, что ведёт к накоплению этих липидов на мембранах. Увеличение относительного уровня ЛФЛ сыворотки крови у больных ко-инфекцией ТБ/ВИЧ, которые не получали АРВТ можно объяснить активацией фосфолипазы A₂, которая катализирует гидролиз эфирной связи глицерофосфолипидов, в результате чего и образуются лизофосфолипиды [16].

Выявленное у больных ко-инфекцией ТБ/ВИЧ без АРВТ сравнительно низкое относительное содержание ФХ может быть связано с тем, что под воздействием микобактерий туберкулёза снижается активность фермента фосфатидилэтаноламин-метилтрансферазы. Это, в свою очередь, приводит к снижению относительного содержания фосфатидилхолина [17]. Результаты нашего исследования подтверждают, что повышение уровня фосфатидилэтаноламина можно рассматривать в качестве доказанного маркера эффективности применения АРВТ у больных ко-инфекцией ТБ/ВИЧ.

Выводы

У больных ко-инфекцией ТБ/ВИЧ антиретровирусная терапия приводила к восстановлению почти до нормы метаболизма фосфолипидов, что проявлялось существенно более низким уровнем общих фосфолипидов, содержанием суммарных лизофосфолипидов, сфингомиелина, фосфатидилхолина и фосфатидилэтаноламина. Это может служить доказательством обоснованной эффективности применения антиретровирусной терапии у больных туберкулёзом и ВИЧ-инфекцией.

Процентное содержание фосфатидилэтанола (ФЭ) у больных ко-инфекцией ТБ/ВИЧ было в два раза выше, чем у пациентов, не получавших АРВТ, что можно использовать в клинической практике.

Список литературы

1. Васильева И.А., Таран Д.В. // Туберкулёз и болезни лёгких. 2014. № 15. С. 3–6.
2. Зимина В.Н., Кошечкин В.А., Кравченко А.В. Туберкулёз и ВИЧ-инфекция у взрослых. Руководство. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. 224 с.
3. Туберкулёз в Российской Федерации, 2012/2013/2014 гг. Аналитический обзор статистических показателей, используемых в Российской Федерации и в мире. М., 2015. 312 с.
4. World Health Organization: Guidelines for National Programme. Geneva, 2003. P. 40.
5. World Health Organization: «Report of Lessons Learn» Workshop on the six ProTEST Pilot Projects in Malawi, South Africa and Zambia // WHO. Geneva, 2004. P. 40.
6. Mayer-Barber K.D., Andrade B.B., Oland S.D., et al. // Nature. 2014. V. 511, № 7507. P. 99–103.
7. Чумаченко Г.В., Бабаева И.Ю., Авдеева М.Г. // Эпидемиология и инфекционные болезни. 2016. № 6. С. 304–312.
8. Покровский В.В. ВИЧ-инфекция и СПИД: (Национальное руководство). М.: ГЭОТАР-Медиа, 2013. 608 с.
9. О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Российской Федерации в 2015 году: Государственный доклад. № 4: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. 2016. 220 с.
10. Щербакова М.Ю. // Педиатрия. 2000. № 4. С. 76–80.
11. Комаров Ф.И., Коровкин Б.Ф., Меньшиков В.В. Биохимические исследования в клинике. Элиста: Джангар, 1999. 254 с.
12. Crain R.C. // Subcell. Biochem. 1990. V. 16. P. 45-67.
13. Folch J., Lees M., Stanley G.H.G. // J. Biol. Chem. 1957. V. 226. P. 497–509.
14. Макаров В.К. // Биомед. химия. 2004. Т. 50. С. 498–501.
15. Marsh J.B., Weinstein P.V. // J. Lip. 1966. V.7. P. 574–576.
16. Марри Р., Греннер Д., Мейерс П., Родуэлл В. Биохимия человека /пер. англ / . М: Медицина; 1993. Т.1, разд. II: 111–298.
17. Султанова У.К., Борщёва Л.И., Мансурова И.Д. // Вопросы мед. химии. 1992. Т.38, № 1. С. 50–52.

INFLUENCE OF ANTIRETROVIRAL THERAPY ON BLOOD PHOSPHOLIPIDS SPECTRUM FOR PATIENTS WITH HIV-INFECTION AND TUBERCULOSIS

P.V. Makarov, A.V. Aseev, V.K. Makarov

Tver State Medical University, Tver

The purpose of investigation was definition of features of blood phospholipid spectrum under influence of antiretroviral therapy (ARVT) for the patients with HIV/tuberculosis by a to - infection a HIV/tuberculosis. The blood phospholipid spectrum was investigated for 150 men. The level of total lipids, separate blood phospholipids fractions фосфолипидного was researched for 50 healthy persons, 50 patients with co-infection HIV/tuberculosis without antiretroviral of therapy, 50 patients with HIV/tuberculosis receiving antiretroviral therapy was researched. The abundance of the following fractions of common phospholipids - total lisophospholipids, sphingomieline, phosphatidilholine, phosphatidiletanolamine was investigated. Antiretroviral therapy for the patients with co - infection the ВИЧ/tuberculosis causes significant changes of phospholipids metabolism that appeared in essentially by more low level of total phospholipids, contents total lisophospholipids, sphingomietine, phosphatidilholine and phosphstidiletanolamine , that can be proof of the justified efficiency of application antiretroviral of therapy for patients with tuberculosis and HIV-infection. The percentage of phosphatidiletanolamune for patients with co-infection HIV/tuberculosis in 2 times was higher, than for the patients who were not receiving ARVT, that it is possible to utilize in clinical practice.

Keywords: *co-infection, HIV-infection, tuberculosis, antiretroviral therapy.*

Об авторах:

МАКАРОВ Павел Викторович – ассистент кафедры инфекционных болезней и эпидемиологии, Тверской государственной медицинский университет (ТГМУ). e-mail: global-create@yandex.ru

АСЕЕВ Александр Владимирович – доктор медицинских наук, доцент, заведующий кафедрой фтизиопульмонологии, ТГМУ. e-mail: aseev-alex@mail.ru

МАКАРОВ Виктор Константинович – доктор медицинских наук, профессор, заведующий кафедрой инфекционных болезней и эпидемиологии, ТГМУ. e-mail: makarov.tver@mail.ru

Поступила в редакцию 26 сентября 2017 г.

ПЕРСОНАЛИИ

УДК 54(470.331)092+929.54

К 150-ЛЕТИЮ В.Н. ИПАТЬЕВА – РУССКОГО ХИМИКА-ОРГАНИКА, ОСНОВОПОЛОЖНИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

А.С. Левина, О.Е. Журавлев, Л.И. Ворончихина

Тверской государственный университет, г. Тверь

9 ноября 2017 года исполнилось 150 лет со дня рождения Владимира Николаевича Ипатьева. В.Н. Ипатьев родился в семье известного московского архитектора, но судьба настойчиво вела его по пути военной карьеры. Он учился только в военных учебных заведениях и в 1892 г. окончил Московскую Артиллерийскую Академию и не имел специального химического образования.



В.Н. Ипатьев

Все учебные курсы по химии он усвоил самостоятельно. Главными его учителями по химии стали авторы известных книг: Д.И. Менделеев («Основы химии»), Н.А. Меншуткин («Аналитическая химия»), Карл Фрезениус («Качественный анализ»). Первой печатной работой Ипатьева была статья «Опыт химического исследования структуры стали», опубликованная в 1892 г. в «Артиллерийском журнале» и затем доложенная им на заседании отделения химии Русского физико-химического общества. Д.И. Менделеев высоко оценил работу и ее выводы. Чтобы занять должность преподавателя в Академии, необходимо было представить специальную самостоятельную диссертацию. В выборе темы Ипатьев обратился за советом к выдающемуся ученику А.М. Бутлерова – Алексею Евграфовичу Фаворскому (тогда приват-доценту

Петербургского университета), который предложил заняться изучением органической химии и поработать над изомерными превращениями непредельных углеводов.

В 1895 г. Ипатьев защитил диссертацию «О действии брома на третичные спирты и бромистого водорода на ацетиленовые и алленовые углеводороды» и получил звание штатного преподавателя Академии, а работа была удостоена малой Бутлеровской премии [1; 2].

Первые самостоятельные шаги В.Н. Ипатьева в бутлеровском направлении привели к крупным успехам. В 1897 г. им был впервые синтезирован и охарактеризован изопрен – мономер натурального каучука. Выяснение структуры изопрена и удачный синтез его имели не только научное значение, но и оказали важное влияние на последующую разработку актуальной во всем мире проблемы синтетического каучука [3]. Синтез изопрена был первый и последний для В.Н. Ипатьева синтез в русле классической химии – «при температуре мало возвышенной», как выражался А.М. Бутлеров, чтобы не подвергать термическому расщеплению молекулы. По существу, химики могли синтезировать любое сложное вещество, но только в принципе. Классическая химия не знала ни термодинамических, ни кинетических методов управления химическими процессами. Это была химия низких температур, обратимых реакций и низкого выхода продуктов.

Вопреки классическим традициям Ипатьев стал проводить реакции при высоких температурах, привел в действие твердые катализаторы, способные направлять реакции в заданном направлении. Кроме того, в 1900 г. Ипатьев впервые сконструировал и ввел в практику реакционный аппарат для осуществления реакций при высоких давлениях (до 1000 атм), который известен во всем мире как «бомба Ипатьева». Она стала прообразом применяемых ныне автоклавов. Сочетая применение различных катализаторов и двух новых для катализа факторов – высоких давлений и высоких температур, он не только раздвинул границы физических условий протекания каталитических реакций, но и основал новую область – каталитический органический синтез. Исследования по органическому катализу выявили ряд новых сторон химических реакций, что потребовало пересмотра существующих и выработке новых теоретических взглядов на катализ. В итоге появились химические теории катализа, независимо друг от друга развитые Ипатьевым и Сабатье [4].

Многостадийные процессы получения спиртов, органических кислот и других химически ценных веществ были заменены одно- и двухстадийными процессами. Вместо зерна, растительных и животных жиров в качестве сырья для производства этих продуктов стали использовать нефть и уголь; стало возможным производство

нефтехимического сырья, различных пластмасс, каучуков, консистентных смазок, мощных средств и др. На основе работ Ипатьева возникли промышленные производства тетралина и декалина из нафталина, циклогексанола из фенола, многоатомных спиртов из сахаридов, производство твердых жиров из жидких растительных масел и др. Самым плодотворным периодом своей научной деятельности В.Н. Ипатьев считал 1900–1914 гг. В 1901–1905 гг. он открыл каталитическое действие цинка, алюминия, железа и других металлов в реакциях гидро- и дегидрогенизации. Наиболее полно им был исследован катализ на оксидах алюминия, которые теперь являются и самыми распространенными катализаторами и универсальными носителями. В 1909 г. он впервые установил принципиальную возможность получения дивинила из этилового спирта, в 1911 г. открыл принцип совместного действия многокомпонентных катализаторов, способных совмещать окислительно-восстановительные и кислотно-основные функции. В 1913 г. В.Н. Ипатьев впервые в мире получил высокомолекулярные продукты полимеризации этилена, имевшие резиноподобный характер. Их можно считать первым полиэтиленом – аналогом современного полиэтилена. В этом же году была опубликована работа о синтезе метана из оксидов углерода и водорода. Эта реакция (конверсия метана водой) стала в последствии промышленным методом производства водородо-оксидоуглеродных смесей (синтез-газа), а из них водорода [3].

Все работы, заложившие основы гетерогенно-каталитического синтеза были высоко оценены научной общественностью. В 1914 г. В.Н. Ипатьев был избран членом-корреспондентом, а в 1916 г. – действительным членом Российской Академии наук. Так же успешно складывалась и его военная карьера – в возрасте 37 лет ему присвоено звание полковника, в возрасте 43 лет – звание генерал-майора, в возрасте 47 лет – звание генерал-лейтенанта [1; 2].

В 1916 г. на Ипатьева было возложено руководство работами по организации для военных нужд производства серной и азотной кислот, бензола, толуола, взрывчатых и горючесмазочных веществ. До войны химической промышленности в России, по сути, не существовало. За короткий срок созданный Химический комитет при Главном артиллерийском управлении русской армии во главе с В.Н. Ипатьевым сумел обеспечить решение возложенных на него задач. Наибольшее участие в деятельности Химического комитета приняли видные ученые-химики: Н.С. Курнаков, А.Е. Фаворский, Л.А. Чугаев, В.Г. Хлопин, А.А. Яковкин, Е.И. Орлов и другие совсем молодые сотрудники. Одновременно под руководством Ипатьева началось ускоренное создание отечественной коксобензольной промышленности. В результате удалось наладить регулярный выпуск необходимых для производства взрывчатых веществ органических продуктов: бензола,

толуола, нафталина, фенола, нафтолов, диметиламина, глицерина. Было осуществлено наращивание производства взрывчатых веществ: тринитротолуола, тринитроксилла, динитронафталина, тринитрофенола (пикриновой кислоты) [4].

В ответ на применение отравляющих веществ Германией, приведшее к гибели около семи тысяч человек за одну ночь, Химическому комитету было поручено срочно наладить выпуск удушающих газов и средств защиты от них (противогазов). Было организовано производство боевых отравляющих веществ: хлора, фосгена, хлорпикрина, хлористого сульфурила и цианистых соединений. За время деятельности Химического комитета на фронт было поставлено более пятнадцати миллионов фронтowych противогазов трех типов (Зелинского, Авалова и Прокофьева). В итоге Россия оказалась почти полностью обеспеченной своими собственными химическими продуктами военного назначения [5].

После октября 1917 г. В.Н. Ипатьев был приглашен правительством Советской республики возглавить руководство научно-техническими работами и управление строительством химических предприятий в стране. Эти функции он исполнял до 1930 г.

Не приняв в своей душе социалистическую революцию, он тем не менее, искренне и твердо встал на путь сотрудничества с большевиками, решив отдать свои силы и талант Советской республике. На все предложения прежних коллег о выезде из России он отвечал категорическим отказом. Он решает навсегда остаться на том пути, по которому шел до 1917 г. На Родине им сделано немало ценного, и все сделанное ему хотелось превратить в фундамент, на котором он мог бы продолжать строить здание новой химии. Уже в 1918 г. он вошел в состав руководящих лиц при советском правительстве, а в 1921 г. стал членом Президиума ВСНХ РСФСР, постоянно общаясь с Троцким, Дзержинским, Рыковым, Подвойским и нередко с Лениным [5].

Результаты деятельности В.Н. Ипатьева в направлении развития химической промышленности и сети химических институтов в 1918–1930 гг. трудно переоценить. Это и создание новых проектов производства материалов, например, синтетического каучука и планов строительства предприятий, производящих калийные и фосфорные удобрения, горючесмазочные материалы, и дальнейшее расширение коксохимического производства. «...Глава нашей химической промышленности...», назвал В.Н. Ипатьева В.И. Ленин. Все предпринимаемые шаги в направлении организации новых производств В.Н. Ипатьев подкреплял, во-первых, точным научно-техническим обоснованием, и во-вторых, широким и доступным для масс обсуждением. Его выступления были долгожданнами в ВСНХ, газетах и журналах, также были популярны написанные им брошюры: «Производство аммиака» (1920 г.), «Разложение пиронафта» (1920 г.),

«Туруханский графит» (1921 г.), «Нефть» (1922 г.), «Наука и промышленность на Западе и в России» (1923 г.), «Химическая промышленность – база химической обороны» (1924 г.). В целях пропаганды достижений химии и химической промышленности и их роли в мирном строительстве и обороне страны по предложению В.Н. Ипатьева была создана самая массовая добровольная организация в СССР – «Доброхим», которая затем была преобразована в «Осоавиахим» – предшественник нынешнего ДОСААФа [1; 2; 5].

В.Н. Ипатьев бывал в Германии, Франции, Бельгии, Японии и других странах, где изучал опыт строительства новых химических предприятий и знакомился с достижениями химии. Многие из этих командировок были прямым заданием В.И. Лениным. С разрешения правительства с 1926–1930 гг. Ипатьев был научным консультантом известной немецкой фирмы «Байерише Штикштофф Верке», где под его руководством проводились исследования фосфоросодержащих соединений. В договор о совместных работах как с этой фирмой, так и с другими зарубежными фирмами В.Н. Ипатьев включал условие, согласно которому все патенты и патентные заявки по полученным результатам исследований должны принадлежать и Советскому Союзу тоже. Все полученные вознаграждения и гонорары за выступления на научных форумах и в печати за границей он расходовал на приобретение оборудования и реактивов для советских научных учреждений. При жизни Ленина Ипатьев имел постоянные контакты с Троцким, Подвойским, Кржижановским, Горбуновым, но уже с 1926 г. он стал с тревогой отмечать, что их неожиданно снимают с высоких постов. С 1927 г. начались аресты сотрудников В.Н. Ипатьева, в 1929 г. тучи сгустились и над самим В.Н. Ипатьевым. Поводов для этого было много: связь с Троцким, контакты с лидерами «промпартии», Л.Б. Красиным, экономические связи с зарубежными научными учреждениями и фирмами и др. В 1930 г. он принимает крайне тяжелое для него решение временно выехать за границу, в Германию, воспользовавшись правом на длительные научные командировки. Оттуда хотел переехать во Францию, но из-за того, что многие русские эмигранты встретили его как предателя, он был вынужден покинуть Европу и перебраться в США, где находился до конца жизни [1; 2; 5].

В США В.Н. Ипатьев развил далее свои исследования в области многофункционального катализа с целью интенсификации процессов крекинга, риформинга и углубления нефтепереработки. Совместно с учениками он разработал синтез полимербензинов на основе газообразных отходов крекинга, дегидрогенизацию C_4 - и C_5 - алканов с целью получения мономеров синтетического каучука, изомеризацию нормальных парафинов с целью повышения октанового числа бензинов и т.д. [3] Считается, что высокое качества авиабензинов в США и успехи в военных действиях союзнической авиации против

гитлеровской Германии во многом обеспечены выдающимися трудами В.Н. Ипатьева. Стремясь сохранить связи с Родиной, он направлял выполненные в США работы в советские издания, посылал в наши научные учреждения дефицитное оборудование и материалы. 29 декабря 1936 г. в связи с отказом возвратиться в СССР он был исключен из Академии наук и лишен гражданства СССР. Возврат на Родину был равносителен самоубийству. После периода репрессий Ипатьеву неоднократно поступали предложения о возвращении на Родину, но возврат был невозможен из-за многочисленных контрактов с зарубежными фирмами.

В 1951 г. В.Н. Ипатьев предпринял попытку возвратиться в СССР и даже добился встречи с А.А. Громыко, которому сообщил о намерении передать СССР результаты своих исследований, но ответа на свой запрос он так и не дождался. 29 ноября 1952 г. В.Н. Ипатьев скончался в США и похоронен на Чикагском кладбище. После смерти ученого Американский союз химиков учредил ежегодный приз имени В.Н. Ипатьева. За 22 года жизни в США Ипатьев стал автором и соавтором более 400 изобретений и получил свыше 300 патентов (больше, чем Т. Эдисон). Он был избран членом Национальной академии наук США (1939 г.), Парижской академии наук, почетным профессором многих европейских университетов. В.Н. Ипатьев считал себя временно проживающим в США и целых 22 года, до самой смерти, снимал номер в гостинице в Чикаго, не имел собственной дачи и автомобиля. В.Н. Ипатьев жил Россией [5].

29 декабря 1990 г. В.Н. Ипатьев был восстановлен в списках действительных членов Академии наук СССР. С 1994 года присуждается премия им. В.Н. Ипатьева за выдающиеся работы в области химии и технической химии.

Список литературы

1. Локтев С.М. // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34, № 6. С. 653–661.
2. Локтев С.М. Академик Ипатьев – химик нового века. М.: Знание, 1991. 32 с.
3. Быков Г.В. История органической химии. Открытия важнейших органических соединений. М.: Наука, 1978. 379 с.
4. Кузнецов В.И. Развитие каталитического органического синтеза М.: Наука, 1964. 433 с.
5. Кузнецов В.И. Владимир Николаевич Ипатьев. Научная биография. М.: Наука, 1992. 192 с.

**TO THE 150 ANNIVERSARY OF V.N IPATIEV – A RUSSIAN
ORGANIC CHEMIST, THE FOUNDER OF CATALYTIC ORGANIC
SYNTHESIS**

A.S. Levina, O.E. Zhuravlev, L.I. Voronchikhina

Tver State University, Tver

On the occasion of 150-th anniversary of V.N. Ipatiev, chemist organic chemistry, one of founders of catalytic organic synthesis the short sketch of its achievements and peripetias of destiny is presented.

Об авторах:

ЛЕВИНА Алла Степановна – кандидат биологических наук, доцент кафедры органической химии, Тверской государственный университет, e-mail: Levina.AS@tversu.ru

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, ТвГУ, Zhuravlev.OE@tversu.ru

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии, ТвГУ, Voronchikhina.LI@tversu.ru

Поступила в редакцию 27 сентября 2017 г.

Контактные данные редакционной коллегии

170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35, к. 408

Тел.: 8 910 534 01 94

e-mail: Alekseev.VG@tversu.ru

главный редактор – Пахомов Павел Михайлович;

ответственный секретарь – Алексеев Владимир Георгиевич;

Вестник Тверского государственного университета

Серия: Химия

№ 4, 2017

Подписной индекс: **80208** (каталог российской прессы «Почта России»)

Подписано в печать 4.12.2017. Выход в свет 20.12. 2017.

Формат 70 x 108 ¹/₁₆. Бумага типографская № 1.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 14,175.

Тираж 500 экз. Заказ № 602.

Издатель – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет».

Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, д.33.

Отпечатано в редакционно-издательском управлении

Тверского государственного университета.

Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, Студенческий пер., д.12. корпус Б

Тел. РИУ: (4822) 35-60-63.

Цена свободная