

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 Ю.Г. Папулов (*главный редактор*),
акад. РАН, д-р хим. наук Н.С. Зефилов, чл.-кор. РАН, д-р физ.-мат. наук
Л.А. Грибов, д-р хим. наук Л.И. Ворончихина, д-р хим. наук В.М. Никольский,
д-р хим. наук П.М. Пахомов, д-р физ.-мат. наук П.Г. Халатур,
канд. хим. наук С.С. Рясенский (декан химико-технологического ф-та)
канд. хим. наук А.С. Павлов (*ответственный секретарь*)
Д.И. Игнатьев (*техн. редактор*)

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.*

© Тверской государственный университет, 2015

VESTNIK TVGU

Seriya: «Khimiya»

No. 4, 2015

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. Yu.G. Papulov (*editor-in-chief*),
Academician of RAS, Dr. of Sciences, Prof. N.S. Zefirov,
Corresponding Member of RAS, Dr. of Sciences, Prof. L.A. Gribov,
Dr. of Sciences, Prof. L.I. Voronchihina, Dr. of Sciences, Prof. V.M. . Nikolskiy,
Dr. of Sciences, prof. P.M. Pakhomov , Dr. of Sciences, Prof. P.G. Khalatur,
Candidate of Sciences S.S. Ryasenskii,
Candidate of Sciences A.S. Pavlov (*executive secretary*), D.I. Ignatiev (*Technical Editor*)

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, 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	5
Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Электронные параметры радикалов дифторалканов	5
Ситников В.Н., Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Исследование Электронного строения свободных радикалов в рамках QTAIM. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{C}^\bullet$	13
Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Исследование электронного строения разветвленных алкильных радикалов в рамках QTAIM. Изоалкильные радикалы	18
Белоцерковец Н.И. Квантово-химические расчеты молекулярной структуры катионов тетраметиламмония, фенилтриметиламмония, бензилтриметиламмония и 1-метилпиридиния	25
Немыгина Н.А., Никошвили Л.Ж., Сульман М.Г., Сульман Э.М., Kiwi-Minsker L. Сверхсшитый полистирол как перспективный носитель для создания катализаторов реакции кросс-сочетания Сузуки–Мияура	33
Проценко И.И., Зайковская А.О., Никошвили Л.Ж., Матвеева В.Г., Сульман Э.М. Селективное гидрирование левулиновой кислоты с использованием рутений-содержащих катализаторов на основе сверхсшитого полистирола	42
Чалов К.В., Луговой Ю.В., Сульман Э.М., Косивцов Ю.Ю. Кинетическое исследование процесса пиролиза нефтесодержащих отходов в присутствии хлорида кобальта	52
Долуда В.Ю., Сульман М.Г., Матвеева В.Г., Лакина Н.В., Быков А.В., Сульман Э.М. Каталитическая трансформация метанола в углеводороды	60
Манаенков О.В., Бронштейн Л.М., Сеницына П.В., Матвеева В.Г., Кислица О.В., Раткевич Е.А., Морозова Е.С. Конверсия целлюлозы в гликоли с использованием магнитного катализатора	67
Сульман М.Г., Молчанов В.П., Косивцов Ю.Ю., Хуснутдинова К.М. Формально-кинетический анализ и оптимизация биокаталитического синтеза свободных аминокислот в процессе биоконверсии органического сырья	76
Тихонов Б.Б., Стадольникова П.Ю., Сидоров А.И., Лакина Н.В. Исследование свойств мультиферментных систем на основе оксидоредуктаз	84

Мифтахова Л.Х., Усманов Р.А., Гумеров Ф.М. Моделирование некоторых теплофизических свойств смеси «этанол–триглицерид рапсового масла» в программном пакете VMGSIM	91
Соловьева Н.А., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Исследование качественного состава и антиоксидантной активности фенольных соединений тысячелистника обыкновенного в условиях промышленного загрязнения города Твери	102
Евдокимов А.Н., Курзин А.В. Корреляция данных о парожидкостном равновесии в тройных системах, содержащих четвертичные соли аммония и фосфония, с помощью электролитной модели UNIFAC	112
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	118
Ворончихина Л.И., Журавлёв О.Е., Кротова Н.И., Орликова Ю.А., Рыбаков Е.В. Синтез и свойства олигомерных поверхностно-активных веществ на основе метакриловой кислоты	118
МЕДИЦИНСКАЯ ХИМИЯ	127
Макаров П.В., Погорельская Л.В. Особенности изменения сывороточных липидов при сальмонеллёзном и остром алкогольном гастроэнтеритах	127
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	134
Мантров Г.И., Феофанова М.А., Рясенский С.С., Грачева К.А. Ионоселективный электрод для определения аскорбиновой кислоты в фармацевтических препаратах	134
Феофанова М.А., Рясенский С.С., Сергеев Д.С., Баранова Н.В., Мантров Г.И., Твердоконтактный ионоселективный электрод для определения супрастина	140

УДК: 530.145

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ РАДИКАЛОВ ДИФТОРАЛКАНОВ

А.В. Котомкин¹, Н.П. Русакова¹, В.В. Туровцев^{1,2}, Ю.Д. Орлов¹

Тверской государственный университет

¹ Кафедра общей физики

Тверской государственный медицинский университет Росздрава РФ

² Кафедра физики, математики и медицинской информатики

В рамках «квантовой теории атомов в молекулах» (QTAIM) изучено электронное строение 1.1-дифторалкильных радикалов $F_2C_nH_{2n-1}$, где $0 \leq n \leq 10$, рассмотрены внутримолекулярные взаимодействия и составлен ряд электроотрицательностей функциональных групп.

Ключевые слова: индуктивный эффект, электроотрицательность, квантовая теория атомов в молекуле, электронная плотность, дифторалканы, дифторалкильные радикалы.

Электронная плотность $\rho(r)$ – фундаментальная физическая величина, равная вероятности нахождения электрона в единичном объеме около некоего положения r . Существует взаимосвязь между распределением $\rho(r)$ и свойствами молекулы. Так, если молекулярный фрагмент (R) имеет в различных соединениях (M) одинаковое распределение электронной плотности $\rho_R(r)$, то вклад этого фрагмента $P(R)$ в общее аддитивное свойство соединения $P(M)$ также одинаков [1; 2]. Иными словами, переносимость $\rho_R(r)$ эквивалентна переносимости $P(R)$. Отсюда любое экстенсивное свойство соединения $P(M)$ может быть представлено в виде суммы вкладов отдельных фрагментов $P(R)$ в $P(M)$:

$$P(M) = \sum_{R \in M} P(R). \quad (1)$$

Таким образом, зная границы применимости аддитивных моделей, основанных на $\rho(r)$ и $\rho_R(r)$ (определяются переносимостью дескрипторов R), можно осуществлять молекулярный дизайн и прогнозирование свойств неисследованных соединений [3; 4].

Определение границ переносимости моделей основано на исследовании невалентных взаимодействий, влияющих на распределение $\rho(r)$. Важнейшим из них является индуктивный эффект (или I -эффект [5]). Под I -эффектом понимают способность атома (группы атомов) оттягивать на себя ($-I$ -эффект) или отдавать ($+I$ эффект) электронную плотность $\rho_R(r)$ в молекуле или радикале. С I -эффектом тесно связано понятие электроотрицательности (χ), характеризующее способность атома (группы атомов) к

перераспределению $\rho(r)$. Количественной мерой χ обычно служит парциальный заряд (q) атома или группы атомов $q(R)$. На основе сравнения $q(R)$ различных функциональных групп в M можно составить шкалу электроотрицательности данного соединения.

Фтор обладает высокой электроотрицательностью, что определяет высокую химическую и термическую стабильность его органических соединений. Благодаря указанному свойству фторорганические соединения нашли широкое применение в качестве медицинских материалов, термостойких смазок, материалов и покрытий и т. д. [6]. Условия синтеза некоторых фторорганических соединений описаны в [6]. В связи с тем, что получение многих фторорганических соединений проходит стадию радикальных реакций, важно знать свойства возникающих радикалов. Однако их высокая реакционная способность и, как следствие, малое время жизни осложняют вплоть до невозможности исследование интермедиатов в эксперименте, что делает актуальными методы теоретического прогнозирования.

Ранее в рамках QTAIM [4, 7–17] было проведено исследование электронного строения и построены шкалы электроотрицательности углеводородов с различными заместителями, в том числе для фторалканов и их радикалов [11–13]. Однако исследование дифторалкильных радикалов ранее не проводилось. Целью данной работы является изучение индуктивного влияния F – заместителей и свободной валентности (C^*) в гомологическом ряду 1.1-дифторалкильных радикалов.

Равновесная геометрия и распределение электронной плотности радикалов ряда $F_2C_nH_{2n-1}$, где $0 \leq n \leq 10$, были получены с помощью программы GAUSSIAN 03 [14] методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Использование данного метода для расчёта равновесных состояний небольших соединений обосновано в работе [15].

Заряд q , энергия E , объем V и спиновая плотность σ «топологических» атомов Ω были вычислены в рамках QTAIM [1] численным интегрированием по атомным бассейнам в пределах межатомных поверхностей и изоповерхностей электронной плотности 0.001 а.е. с использованием программы AIMALL [16]. Электронные параметры атомов были суммированы в параметры функциональных групп $R \Rightarrow q(R), E(R), V(R)$ и $\sigma(R)$. Погрешность расчёта парциальных зарядов $q(R)$ составила не более 0.001 а.е. (1 а.е. заряда = $1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл), энергии $E(R)$ – не более 10 кДж/моль, объемов $V(R)$ не более 0.1 \AA^3 и не более 0.01 а.е. для спиновой плотности $\sigma(R)$.

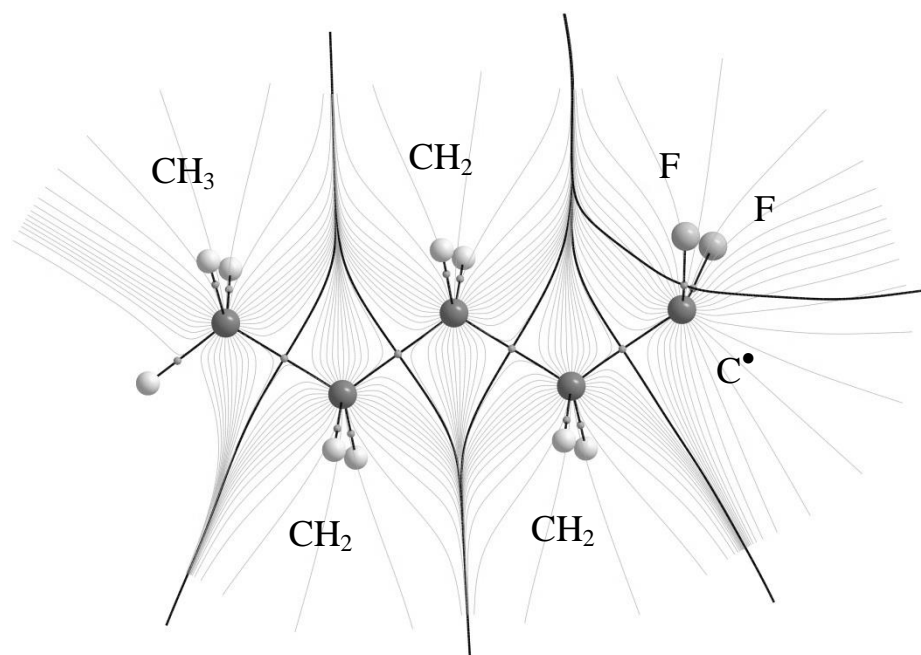


Рис. 1. Молекулярный граф и векторное поле градиента электронной плотности молекулы 1.1-дифторпентильного радикала. Указаны положения критических точек связывающих путей и межатомные поверхности групп CH_2 , F, C^\bullet

Значения $q(R)$, $E(R)$, $V(R)$ и $\sigma(R)$ функциональных групп радикалов с учетом удлинения углеводородной цепи сведены в табл. 1–4 соответственно. Электронные параметры обоих атомов фторов равны, поэтому в таблицах 1–4 представлены величины только одного из них.

Рассмотрение распределения зарядов $q(R)$ (табл. 1) выявило, что невозбужденная (или «стандартная») группа CH_2 появляется в радикалах данного гомологического ряда, начиная с радикала $\text{F}_2\text{C}_8\text{H}_{15}$. Это позволяет говорить о распространении индуктивного влияния двух атомов фтора (с учетом свободной валентности на C, т. е. C^\bullet) на 4 группы CH_2 вдоль углеводородной цепи, что согласуется с ранее полученными результатами [8–10]. Из табл. 1 также следует, что переносимость F (в границах расчетной погрешности) наблюдается, начиная с 1.1 дифторбутильного радикала, а переносимость C^\bullet - с 1.1 дифторпропильного радикала.

Сравнение величин парциальных зарядов (см. табл. 1, откуда $q(\text{F}) < q(\text{CH}_3) < q(\text{CH}_2) < q(\text{C}^\bullet)$) позволило построить шкалу электроотрицательностей исследуемого ряда в виде

$$\chi(\text{C}^\bullet) < \chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{F})$$

Таблица 1

Заряды групп $q(R)$ ряда $\text{F}_2\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$, где $1 \leq n \leq 10$, в а.е.

n	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	C^\bullet	F
1										1.214	-0.645
2	0.161									1.139	-0.650
3	0.052	0.131								1.120	-0.651
4	0.010	0.062							0.118	1.121	-0.655
5	0.002	0.025						0.046	0.117	1.120	-0.655
6	-0.007	0.024					0.010	0.045	0.118	1.120	-0.656
7	-0.009	0.018				0.009	0.010	0.046	0.118	1.119	-0.656
8	-0.012	0.018			0.003	0.009	0.010	0.046	0.118	1.119	-0.656
9	-0.012	0.016		0.003	0.002	0.009	0.010	0.046	0.118	1.119	-0.656
10	-0.014	0.016	0.002	0.003	0.003	0.009	0.010	0.045	0.118	1.120	-0.656

Значение полной энергии соединения или его фрагмента зависит как от используемого метода квантовохимического расчета, так и от выбранного набора базисных функций. В табл. 2 представлена относительная энергия функциональных групп $E(R)$ исследованных радикалов. Эта энергия есть разница между полной энергией данной функциональной группы и $E(R)$ такой же «переносимой» группы (так, энергии для переносимых групп в $\text{F}_2\text{C}^\bullet\text{-(CH)}_8\text{-CH}_3$ составляют: $E(\text{CH}_3) = 104\,740$ кДж/моль, $E(\text{CH}_2) = 103\,160$ кДж/моль, $E(\text{F}) = 263\,760$ кДж/моль, $E(\text{C}^\bullet) = 97\,930$ кДж/моль). Отклонение относительной энергии $E(R)$ от нуля суть возмущение.

Таблица 2

Относительная энергия групп $E(R)$ ряда $F_2C_nH_{2n-1}$, где $1 \leq n \leq 10$, в кДж/моль

n	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	C^\bullet	F
1											
2											
3	170	200								30	220
4	80	150							130	60	160
5	60	100						90	110	50	120
6	40	80					40	80	100	30	90
7	30	70				30	30	70	90	20	60
8	20	60			20	20	30	60	80	10	40
9	10	50		10	10	20	20	50	70	10	20
10	0	40	0	0	0	10	10	40	70	0	0

«Стандартная» группа CH_2 имеет объем $V(CH_2) = 23.5 \text{ \AA}^3$. Значение объемов первой и второй от фтора групп CH_2 меньше объема невозбужденной группы на 0.7 \AA^3 и 0.5 \AA^3 соответственно. При этом объем первой от CH_3 метиленовой группы отличается от стандартной CH_2 в пределах погрешности. Учитывая объем и заряд метиленов во всех гомологах, также можно говорить о «существенном» индуктивном влиянии фтора на две соседние группы CH_2 .

Таблица 3

Объем групп $V(R)$ ряда $F_2C_nH_{2n-1}$, где $1 \leq n \leq 10$, в \AA^3

n	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	C^\bullet	F
1											
2											
3	32.3	22.9								9.0	16.1
4	32.8	23.1							22.8	9.0	16.1
5	32.9	23.5						23.0	22.8	9.0	16.1
6	33.0	23.6					23.4	23.0	22.7	9.0	16.1
7	33.0	23.6				23.4	23.4	23.0	22.7	9.0	16.1
8	33.0	23.6			23.5	23.4	23.4	22.9	22.8	9.0	16.1
9	33.1	23.6		23.5	23.5	23.4	23.4	22.9	22.8	9.0	16.1
10	33.1	23.6	23.5	23.5	23.5	23.4	23.4	23.0	22.8	9.0	16.1

Начиная с $F_2C^{\bullet}-(CH_2)_2-CH_3$, распределение спиновой плотности $\sigma(R)$ последующих членов ряда становится постоянным в пределах расчетной погрешности. Спиновая плотность неспаренного электрона σ локализована на атоме C^{\bullet} с небольшим оттоком в сторону фторов, $\sigma(F) = 0.10$.

Таблица 4

Спиновая плотность $\sigma(R)$ ряда $F_2C_nH_{2n-1}$, где $1 \leq n \leq 10$

n	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	C^{\bullet}	F
1										0.74	0.11
2	0.08									0.72	0.10
3	0.05								0.03	0.72	0.10
4	0.01							0.04	0.03	0.72	0.10
5	0.00	0.00						0.04	0.03	0.72	0.10
6	0.00	0.00					0.01	0.04	0.03	0.72	0.10
7	0.00	0.00				0.00	0.01	0.04	0.03	0.72	0.10
8	0.00	0.00			0.00	0.00	0.01	0.04	0.03	0.72	0.10
9	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.03	0.72	0.10
10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.03	0.72	0.10

Сравнение электронных параметров R изученных радикалов данного гомологического ряда позволило выделить в нем переносимые группы. Указанные величины $q(R)$, $E(R)$, $V(R)$ и $\sigma(R)$ представлены в табл. 5.

Таблица 5

Параметры переносимых групп ряда $F_2C_nH_{2n-1}$, где $1 < n \leq 10$

Параметр	CH_3	CH_2	C^{\bullet}	F
q , а.е.	-0.014	0.002	1.120	-0.656
$-E$, кДж/моль	104740	103160	97930	263760
V , Å ³	33.1	23.5	9.0	16.1
σ	0.00	0.00	0.72	0.10

Итак, получены значения заряда, энергии, объема и спиновой плотности переносимых групп радикалов ряда $F_2C_nH_{2n-1}$, где $0 \leq n \leq 10$. Показано, что индуктивное влияние фтора вдоль углеводородной цепи распространяется на электронные параметры четырех групп CH_2 . Построена качественная шкала $\chi(R)$ для радикалов $F_2C_nH_{2n-1}$, где $0 \leq n \leq 10$.

Список литературы

1. Mezey P.G. // Mol. Phys. 1999. V. 96. P. 169–178.
2. Mezey P.G. // Topics in Current Chemistry. 1999. V. 203. P. 168.
3. Хельтье Х.-Д., Зиппель В., Роньян Д., Фолкерс Г. Компьютерное моделирование: теория и практика. М.: Бином. Лаборатория знаний 2010. 318 с.
4. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 532 с.
5. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. М.: Наука, 1987. 326 с.
6. Беленький Г.Г., Власов В.М., Гребенщикова Г.Ф. и др. Синтез фторорганических соединений. М.: Химия, 1973. 312 с.
7. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Журн. физ. хим. 2009. Т. 83. № 2. С. 313–321.
8. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журн. физ. хим. 2010. Т. 84, № 6. С. 1074–1080.
9. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журн. физ. хим. 2010. Т. 84, № 7. С. 1296–1303.
10. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журн. физ. хим 2011. Т. 84, № 9, С. 1578–1580.
11. Русакова Н.П., Котомкин А.В., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ Серия: «Химия». 2014. 2014. № 1. С. 69–75.
12. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ Серия: «Химия». 2014. № 2. С. 76–81.
13. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ Серия: «Физика». 2014. № 1. С. 35–42.
14. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ Серия: «Химия». 2010. № 10. С. 4–8.
15. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ Серия: «Химия». 2013. № 16. С. 170–179.
16. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ Серия: «Химия». 2013. № 16. С. 180–190.
17. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник Новгород. гос. ун-та им. Ярослава Мудрого. Серия: Физико-математические науки. 2013. Т. 2. № 73. С. 110–113.
18. Frisch M.J., Trucks G.W. et all. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007.
19. Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник Башкирс. ун-та. 2008. Т. 13, № 3 (I), С. 758–760.

20. AIMAll (Version 11.09.18, Professional), Todd A. Keith, 2010.URL: <http://aim.tkgristmill.com>.
21. Mezey P. G. // Can. J. Chem. 1994. V. 72. P. 928.
22. Mezey P. G. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1999. V. 39. P. 224.
23. Паулинг Л. (Полинг) Природа химической связи, М., Л., 1947, 440 с.

THE ELECTRON PARAMETERS OF THE DIFLUORINEALKYL RADICALS

A.V. Kotomkin¹, N.P. Rusakova¹, V.V. Turovtsev^{1,2}, Yu.D. Orlov¹

Tver state university

¹ Department of general physics

Tver state medical university

² Department of physics, mathematics and information science,

Within the «quantum theory of atoms in molecules» (QTAIM) the electron structure of the 1. Tver state medical university

1-difluorinealkyl radicals ($F_2C_nH_{2n-1}$, where $0 \leq n \leq 10$) was studied. Intramolecular interactions were considered. Series of electronegativity of the functional groups has been made up.

Keywords: *inductive effect, electronegativity, quantum theory of atoms in molecules, electron density, effective charge.*

Об авторах:

КОТОМКИН Алексей Викторович – ведущий инженер-лаборант кафедры общей физики Тверского государственного университета, e-mail: prospectpobedy@mail.ru

РУСАКОВА Наталья Петровна – заведующая базовой учебной лабораторией общей физики Тверского государственного университета, e-mail: d002186@tversu.ru, a002186@mail.ru

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович – доктор физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Тверского государственного университета, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики Тверской государственной медицинской академии, e-mail: tursma@Tversu.ru

ОРЛОВ Юрий Димитриевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Тверского государственного университета, e-mail: Yurij.Orlov@tversu.ru

УДК 544.163.2:54.024

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В РАМКАХ QTAIM. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}\equiv\text{C}^\bullet$

В.Н. Ситников¹, Е.М. Чернова¹, В.В. Туровцев^{1,2}, Ю.Д. Орлов¹

Тверской государственный университет

¹Кафедра общей физики

Тверской государственный медицинский университет Росздрава РФ

²Кафедра физики, математики и медицинской информатики

Методом DFT B3LYP/6-311++G(3df,3pd) найдено равновесное строение и в рамках «квантовой теории атомов в молекуле» (QTAIM) изучено распределение электронной плотности свободных радикалов вида $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}\equiv\text{C}^\bullet$.

Ключевые слова: квантовая теория атомов в молекуле, распределение электронной плотности, индуктивный эффект, спиновая плотность, соотношения «строение – свойство».

Свободные радикалы (R^\bullet) являются ключевыми соединениями в быстропротекающих реакциях, которые имеют место во многих биологических и технологических процессах. Исследование физико-химических свойств (R^\bullet) стандартными методами осложнено их высокой химической активностью. Поэтому использование теоретических расчетов остается едва ли не единственным способом определения свойств R^\bullet .

Одним из популярных инструментов исследования электронной плотности ($\rho(r)$) и внутримолекулярных взаимодействий является «квантовая теория атомов в молекулах» Р. Бейдера (QTAIM) [1]. В QTAIM электронную плотность $\rho(r)$ можно однозначно разделить в реальном пространстве на отдельные области (электронные бассейны) – «топологические» атомы (Ω). Применяя к Ω основные положения квантовой механики, можно вычислить их свойства. Границы Ω определяются из условия равенства нулю потока вектора градиента электронной плотности [1]. Такое определение Ω позволяет применить к ним основные положения классической теории химического строения и использовать для качественного и количественного описания взаимовлияния атомов и атомных групп понятия «индуктивный эффект» и «электроотрицательность» [2]. Электроотрицательность – способность атома или атомной группы стягивать на себя электронную плотность с соседних фрагментов. Смещение электронной плотности в молекулярной цепи, обусловленное различиями в

электроотрицательностях атомов или групп атомов, есть индуктивный эффект.

Ранее нами в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» влияние свободной валентности в углеводородах и их радикалах исследовалось в [3 – 6].

В данной работе изучено электронное строение гомологического ряда радикалов, производных алкинов, вида $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{C}^\bullet$, где $n = 0 \div 9$, и в рамках QTAIM рассмотрено влияние свободной валентности на параметры распределения $\rho(r)$.

Оптимизация геометрии всех гомологов была проведена с помощью пакета прикладных программ Gaussian 03 [7] методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Характеристики атомов Ω : заряд $q(\Omega)$, спиновая плотность $\sigma(\Omega)$, полная энергия $E(\Omega)$ и объем $V(\Omega)$ были рассчитаны с помощью программы AIMALL [8]. Величины Ω были отнесены к группам $R = \text{CH}_3$, CH_2 и $\text{C}\equiv\text{C}^\bullet$ (табл. 1 – 3). Для удобства характеристики CH_2 в таблицах скомпонованы в зависимости от их расположения относительно концевых фрагментов.

Наиболее показательным интегральным параметром группы является ее заряд $q(R)$ (табл. 1). Исследуя изменение $q(R)$ в соединениях с различной длиной углеводородной цепи и разными концевыми заместителями, можно количественно описать взаимодействия этих фрагментов.

Таблица 1

Заряд групп $q(R)$ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}\equiv\text{C}^\bullet$, где $R = \text{CH}_3$, CH_2 , C и C^\bullet в а.е.

n	CH ₃	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	C≡C [•]
0	0.264											-0.264
1	0.066	0.218										-0.284
2	0.010	0.074									0.203	-0.287
3	0.006	0.022								0.059	0.202	-0.288
4	-0.004	0.026							0.007	0.058	0.203	-0.289
5	-0.007	0.018					0.011	0.006	0.058	0.203		-0.289
6	-0.010	0.019				0.004	0.011	0.006	0.058	0.203		-0.289
7	-0.011	0.016			0.004	0.003	0.011	0.006	0.058	0.202		-0.289
8	-0.013	0.017		0.002	0.003	0.004	0.011	0.006	0.058	0.202		-0.289
9	-0.013	0.016	0.002	0.001	0.004	0.003	0.011	0.006	0.058	0.202		-0.289

В алкинах, которые являются материнскими структурами исследуемых радикалов, заряд $q(\text{C}\equiv\text{CH}) = -0.237$ а.е., заряд $q(\text{CH}_2\text{--}[\text{C}\equiv\text{CH}]) = 0.173$ а.е., а $q(\text{CH}_2\text{--}[\text{CH}_2\text{--}\text{C}\equiv\text{CH}]) = 0.047$ а.е. [5; 6]. Таким образом, появление свободной валентности во фрагменте $\text{C}\equiv\text{CH}$ приводит к понижению ее заряда и, соответственно, повышению зарядов на возмущенных ею группах CH_2 . Анализ групповых зарядов

показал, что радикальный фрагмент $C\equiv C^\bullet$ влияет на четыре CH_2 группы вдоль углеводородной цепи, но его воздействие на возмущенные метиленовые группы значительно сильнее (табл. 1), чем в $C\equiv CH$. Отметим, что значения $q(R)$ метиленовых фрагментов, не подверженных перекрестному индуктивному влиянию групп CH_3 , $C\equiv CH$ и $C\equiv C^\bullet$, совпадают со стандартной CH_2 .

Спиновая плотность в $CH_3(CH_2)_nC\equiv C^\bullet H$ локализована на группе $\sigma(C\equiv C^\bullet)$ и равна 95%, также частично (5%) распространяется на ближайший метиленовый фрагмент. Это приводит к понижению заряда радикальной группировки и увеличению ее электроотрицательности.

Для n -алкинов и их радикалов $CH_3(CH_2)_nC\equiv C^\bullet H$ качественная шкала групповых электроотрицательностей $\chi(R)$ примет вид

$$\chi(CH_2) < \chi(CH_3) < \chi(C\equiv CH) < \chi(C\equiv C^\bullet), \quad (1)$$

где $\chi(CH_2)$ – электроотрицательность «стандартной» или невозмущенной метиленовой группы [3].

Еще одной важной электронной характеристикой, используемой при анализе внутримолекулярных взаимодействий, является полная энергия атомных групп $E(R)$. В табл. 2 представлено распределение $E(R)$ по группам в радикалах алкинов $CH_3(CH_2)_nC\equiv C^\bullet$.

Таблица 2

Полная энергия атомных групп $-E(R)$
в $CH_3(CH_2)_nC\equiv C^\bullet$, где $R = CH_3, CH_2, C\equiv C^\bullet$, а.е.

№ п/ п	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	$C\equiv C^\bullet$
0	39.783										76.197
1	39.888	39.194									76.227
2	39.909	39.281								39.213	76.234
3	39.912	39.300							39.300	39.215	76.238
4	39.917	39.300						39.318	39.301	39.216	76.241
5	39.918	39.304					39.317	39.319	39.302	39.218	76.243
6	39.920	39.304				39.321	39.317	39.319	39.303	39.218	76.245
7	39.921	39.306			39.321	39.321	39.318	39.320	39.304	39.219	76.246
8	39.923	39.306		39.323	39.321	39.321	39.319	39.321	39.304	39.220	76.248
9	-39.923	39.307	39.323	39.322	39.321	39.322	39.319	39.321	39.305	39.220	76.248

Концевой фрагмент $C\equiv C^\bullet$, оказывая влияние на углеводородную цепь, приводит к изменениям энергии двух ближайших CH_2 групп, как и в случае с n -алкинами [5; 6]. Сравнение энергий возмущенных метиленовых групп в n -алкинах и исследуемых радикалах показало

повышение энергии на ближайшей CH_2 при появлении свободной валентности в группе с тройной связью.

Таблица 3

Объем атомных групп $V(R)$ в $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{C}^\bullet$, где $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{C}\equiv\text{C}^\bullet, \text{\AA}^3$.

N	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	$\text{C}\equiv\text{C}^\bullet$
0	31.6										40.7
1	32.5	22.9									40.6
2	32.8	23.3								22.7	40.6
3	32.9	23.6							23.2	22.7	40.6
4	33.0	23.5						23.4	23.2	22.7	40.6
5	33.0	23.6					23.4	23.4	23.2	22.7	40.6
6	33.0	23.6				23.5	23.4	23.4	23.2	22.7	40.6
7	33.1	23.6			23.5	23.5	23.4	23.4	23.2	22.7	40.6
8	33.1	23.6		23.5	23.5	23.5	23.4	23.4	23.2	22.7	40.6
9	33.1	23.6	23.5	23.5	23.5	23.5	23.4	23.4	23.2	22.7	40.6

Объем фрагмента $\text{C}\equiv\text{C}^\bullet$ понижается в сравнении с объемом $\text{C}\equiv\text{CH}$. Влияние $\text{C}\equiv\text{C}^\bullet$ сказывается на объеме двух метиленовых групп.

Выводы:

- Свободная валентность в радикалах $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{C}^\bullet$ сосредоточена на концевом фрагменте $\text{C}\equiv\text{C}^\bullet$ с $\sigma = 95\%$.
- Радикальный фрагмент $\text{C}\equiv\text{C}^\bullet$ воздействует на ближайшие CH_2 группы, что приводит к изменению их зарядов (индуктивный эффект), полных энергий и объемов.

Список литературы

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 528 с.
2. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. М: Наука, 1987. 326 с.
3. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83, № 2. С. 313–312
4. Чернова Е. М., Ситников В. Н., Туровцев В. В., Орлов Ю. Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2014. № 2. С. 70–75.
5. Чернова Е.М., Ситников В.Н., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестн. Казан. технолог. ун-та. 2014. Т. 17. № 24. С. 13–15.
6. Ситников В.Н., Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: «Химия». 2013. № 15. С. 95–101.
7. Frisch M.J., Trucks G.W. et all. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007.
8. AIMAll (Version 11.09.18, Professional), Todd A. Keith, 2010.URL: <http://aim.tkgristmill.com>.

STUDY OF FREE RADICALS ELECTRONIC STRUCTURE IN FRAMEWORK QTAIM. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_N\text{CH}\equiv\text{C}^\bullet$

V.N. Sitnikov¹, E.M. Chernova¹, V.V. Turovtsev^{1,2}, Yu.D. Orlov¹

Tver state university

¹ Department of general physics

Tver state medical university

² Department of physics, mathematics and information science

Equilibrium structures of $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}\equiv\text{C}^\bullet$ free radicals were found by method B3LYP/6-311++G(3df, 3pd), and their electronic density distributions were studied in framework of «quantum theory of atoms in molecule» (QTAIM).

Keywords: *quantum theory of atoms in molecule, electron density distribution, inductive effect, charges at atoms, spin density, relation «structure - property».*

Об авторах:

СИТНИКОВ Виталий Николаевич – аспирант кафедры общей физики Тверского государственного университета, e-mail: VitalySitnikovN@yandex.ru

ЧЕРНОВА Елена Михайловна – кандидат физико-математических наук, ведущий инженер-лаборант Базовой учебной лаборатории общей физики Тверского государственного университета, e-mail: chernova_elena_m@mail.ru

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович – доктор физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Тверского государственного университета, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики Тверской государственной медицинской академии, e-mail: tursma@Tversu.ru

ОРЛОВ Юрий Димитриевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Тверского государственного университета, e-mail: Yurij.Orlov@tversu.ru

УДК 544.163.2:54.024

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ
РАЗВЕТВЛЕННЫХ АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В РАМКАХ
QТАИМ.
ИЗОАЛКИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ**

Е.М. Чернова¹, В.В. Туровцев^{1,2}, Ю.Д. Орлов¹

Тверской государственный университет

¹Кафедра общей физики

Тверской государственный медицинский университет Росздрава РФ

²Кафедра физики, математики и медицинской информатики

Методом DFT B3LYP/6-311++G(3df,3pd) найдено равновесное строение и в рамках «квантовой теории атомов в молекуле» (QТАИМ) изучено распределение электронной плотности изоалкильных радикалов вида $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$. Показано, что свободная валентность локализована на группе C^\bulletH . Обнаружен экраный эффект группы C^\bulletH .

Ключевые слова: квантовая теория атомов в молекуле, распределение электронной плотности, индуктивный эффект, спиновая плотность, соотношения «строение – свойство», изо-алкильные радикалы.

Свободные радикалы (R^\bullet) являются высокоактивными соединениями. Они образуются в различных химических процессах, как технологических, так и природных, где играют важную роль. В связи с высокой активностью изучение физико-химических свойств радикалов стандартными методами, например кинетическими, зачастую дает неполную и противоречивую информацию. Поэтому использование теоретических расчетов остается едва ли не единственным способом определения свойств R^\bullet .

Теоретически квантовые методы расчета могут предоставить количественные данные по свойствам соединений с точностью, близкой к экспериментальной, но на данный момент они могут быть использованы только для небольших 7–10 атомных молекул и 5–7 атомных радикалов. Увеличение количества атомов углерода и/или включение в молекулу элементов других периодов таблицы Менделеева резко снижает их прогностическую способность. В ближайшее время применение подобных методов для массовой оценки термодинамических свойств не представляется возможным, однако с их помощью можно выявлять закономерности «строение – свойство», являющиеся основой феноменологических моделей.

Популярным инструментом исследования электронной плотности ($\rho(r)$) и внутримолекулярных взаимодействий является «квантовая теория атомов в молекулах» Р. Бейдера (QTAИМ) [1]. В QTAИМ $\rho(r)$ можно разбить в реальном пространстве на «топологические» атомы (Ω) и, применяя основные положения квантовой механики, вычислить их физические свойства. Границы Ω в молекулах определяются из условия равенства нулю потока вектора градиента электронной плотности [1]. Такое определение Ω позволяет применить к ним основные положения классической теории химического строения и использовать понятия «индуктивный эффект» и «электроотрицательность» [2; 3] для качественного и количественного описания взаимовлияния атомов и атомных групп. Электроотрицательность – способность атома или атомной группы стягивать на себя электронную плотность с соседних фрагментов. Смещение электронной плотности в молекулярной цепи, обусловленное различиями в электроотрицательностях атомов или групп атомов, есть индуктивный эффект. Исследование зависимостей электронного строения от наличия неспаренного электрона в структуре проводилось нами ранее [4–12].

В настоящей работе изучено электронное строение радикалов изоалканов вида $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{C}^\bullet\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$. Оптимизация геометрии соединений была проведена с помощью пакета прикладных программ Gaussian 03 [13] методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Характеристики атомов Ω : заряд $q(\Omega)$, спиновая плотность $\sigma(\Omega)$, полная энергия $E(\Omega)$ и объем $V(\Omega)$ были рассчитаны с помощью программы AIMALL [14]. Величины Ω были отнесены к группам $R = \text{C}^\bullet\text{H}_2$, C^\bulletH , CH_3 и CH_2 .

В табл. 1–9 приведены характеристики групп гомологических рядов $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ [4], $\text{CH}_3\text{C}^\bullet\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ и симметричных изоалкильных радикалов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}^\bullet\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$; для всех рассмотренных гомологов $n = 0 \div 5$ в зависимости от расположения свободной валентности в углеводородной цепи.

Наиболее показательной интегральной электронной характеристикой атомной группы является ее заряд $q(R)$ (табл. 1–3).

Т а б л и ц а 1

Заряд атомных групп $q(R)$ в $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, где $R = \text{CH}_3$, CH_2 , $\text{C}^\bullet\text{H}_2$, в а.е. [4]

$\begin{smallmatrix} \text{№} \\ n/n \end{smallmatrix}$	$\text{C}^\bullet\text{H}_2$	$-\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2$	$-\text{CH}_3$
0	-0.054						0.054
1	-0.065	0.066					0.004
2	-0.066	0.051	0.032				-0.007
3	-0.065	0.051	0.016			0.018	-0.006
4	-0.066	0.053	0.016		0.004	0.021	-0.008
5	-0.066	0.051	0.018	0.003	0.006	0.018	-0.011

Т а б л и ц а 2

Заряд атомных групп $q(R)$ в $\text{CH}_3\text{C}^\bullet\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, где $R=\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{C}^\bullet\text{H}$, в а.е.

$\begin{smallmatrix} \text{№} \\ n/n \end{smallmatrix}$	CH_3-	$-\text{C}^\bullet\text{H}-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$
0	0.023	-0.045						0.022
1	0.023	-0.058					0.038	-0.002
2	0.022	-0.059	0.023				0.026	-0.013
3	0.022	-0.059	0.023	0.012			0.015	-0.013
4	0.022	-0.059	0.023	0.011	0.001		0.016	-0.015
5	0.022	-0.059	0.023	0.012	0.000	0.002	0.015	-0.015

Т а б л и ц а 3

Заряд атомных групп $q(R)$ в $\text{C}^\bullet\text{H}((\text{CH}_2)_n\text{CH}_3)_2$, где $R=\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{C}^\bullet\text{H}$, в а.е.

$\begin{smallmatrix} \text{№} \\ n/n \end{smallmatrix}$	$-\text{C}^\bullet\text{H}-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$
0	-0.045						0.022
1	-0.071	0.037					-0.002
2	-0.073	0.023	0.026				-0.013
3	-0.072	0.023	0.012			0.015	-0.014
4	-0.072	0.023	0.011	0.000		0.016	-0.015
5	-0.072	0.023	0.012	0.000	0.002	0.015	-0.015

Из табл. 1 видно, что влияние группы со свободной валентностью в алкилах распространяется на две соседние CH_2 группы. Из анализа данных табл. 2 и 3 выявлено: воздействие группы со свободной валентностью C^\bulletH в изоалкилах затрагивает две метиленовые группы в обе стороны от радикального центра. Группа C^\bulletH обладает экраным эффектом – изменение длины углеводородной цепи с одной стороны C^\bulletH не сказывается на зарядах групп по другую сторону, т.е. индуктивное влияние блокируется группой C^\bulletH .

Опираясь на стандартные значения зарядов групп $\text{C}^\bullet\text{H}_2$, C^\bulletH , CH_3 и CH_2 , можно составить шкалу групповых электроотрицательностей для алкильных радикалов:

$$\chi(\text{CH}_2) < \chi(\text{CH}_3) < \chi(\text{C}^\bullet\text{H}_2) < \chi(\text{C}^\bullet\text{H}),$$

где C^\bulletH , CH_2 , CH_3 , $\text{C}^\bullet\text{H}_2$ – «стандартные» группы, т.е. значения CH_2 , CH_3 совпадают с аналогичными в n -алканах.

Спиновая плотность в изоалкилах локализована на C^\bulletH группе ($\sigma=0,83$) и частично распространяется на ее ближайшее окружение. Отметим, что в гомологическом ряду $\text{C}^\bullet\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ спиновая плотность также сосредоточена на группе со свободной валентностью $\text{C}^\bullet\text{H}_2$ (92%) [4].

В табл. 4–6 представлены полные энергии атомных групп $\text{C}^\bullet\text{H}_2$, C^\bulletH , CH_3 и CH_2 в изученных соединениях.

Таблица 4

Полная энергия атомных групп $E(R)$ в $\text{C}^*\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, где $R=\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{C}^*\text{H}_2$, в а.е. [4]

№ n/n	C^*H_2-	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$
0	-39.296						-39.898
1	-39.310	-39.283					-39.928
2	-39.310	-39.299				-39.312	-39.932
3	-39.308	-39.297	-39.327			-39.315	-39.931
4	-39.308	-39.297	-39.326		-39.311	-39.315	-39.932
5	-39.307	-39.297	-39.326	-39.330	-39.311	-39.315	-39.931

Таблица 5

Полная энергия атомных групп $E(R)$ в $\text{CH}_3\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, где $R=\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{C}^*\text{H}$, в а.е.

№ n/n	CH_3-	$-\text{C}^*\text{H}-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$
0	-39.911	-38.705						-39.911
1	-39.909	-38.721	-39.297					-39.928
2	-39.908	-38.719	-39.313				-39.311	-39.931
3	-39.908	-38.718	-39.312	-39.327			-39.315	-39.930
4	-39.908	-38.718	-39.311	-39.326	-39.330		-39.314	-39.931
5	-39.908	-38.718	-39.311	-39.325	-39.330	-39.330	-39.314	-39.930

Таблица 6

Полная энергия атомных групп $E(R)$ в $\text{C}^*\text{H}((\text{CH}_2)_n\text{CH}_3)_2$, где $R=\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{C}^*\text{H}$, в а.е.

№ п/п	C^*H	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_3
0	-38.705						-39.911
1	-38.736					-39.296	-39.927
2	-38.734	-39.311				-39.310	-39.930
3	-38.733	-39.310	-39.326			-39.314	-39.930
4	-38.733	-39.310	-39.325	-39.330		-39.313	-39.930
5	-38.734	-39.309	-39.325	-39.329	-39.329	-39.314	-39.930

Анализ представленных данных показал, что группа со свободной валентностью оказывает влияние на энергию двух ближайших метиленовых групп по обе стороны от C^*H . Причем значения $E(\text{CH}_2)$, отстоящих через две метиленовые группы от групп C^*H_2 и C^*H , являются «стандартными» со значениями -39.330 ± 0.003 а.е. Так же, энергии второй метиленовой группы, подверженной влиянию C^*H , совпадают в рядах $\text{C}^*\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ и $\text{C}^*\text{H}((\text{CH}_2)_n\text{CH}_3)_2$.

В таблицах 7–9 приведены объемы атомных групп в алкильных радикалах.

Таблица 7

Объем атомных групп $V(R)$ в $\text{C}^*\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, где $R=\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{C}^*\text{H}_2$, в \AA^3 . [4]

№ n/n	C^*H_2-	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$
0	30.6						33.1
1	30.4	23.8					33.1
2	30.2	23.6				23.5	33.1
3	30.4	23.6			23.4	23.7	33.0
4	30.4	23.5	23.3		23.3	23.5	33.0
5	30.4	23.6	23.3	23.4	23.3	23.6	33.1

Таблица 8

Объем атомных групп $V(R)$ в $\text{CH}_3\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, где $R=\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{C}^*\text{H}$, в \AA^3

№ n/n	CH_3-	$-\text{C}^*\text{H}-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$
0	33,2	20,7						33,2
1	33,2	20,6	23,9					33,1
2	33,2	20,6	23,8				23,7	33,1
3	33,2	20,6	23,8	23,5			23,7	33,1
4	33,2	20,6	23,8	23,5	23,5		23,6	33,1
5	33,2	20,6	23,8	23,5	23,5	23,5	23,7	33,1

Таблица 9

Объем атомных групп $V(R)$ в $\text{C}^*\text{H}((\text{CH}_2)_n\text{CH}_3)_2$, где $R=\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{C}^*\text{H}$, в \AA^3

№ n/n	$-\text{C}^*\text{H}-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$
0	20.7						33.2
1	20.4	23.8					33.1
2	20.4	23.8	23.6				33.1
3	20.4	23.8	23.5	23.7			33.1
4	20.4	23.8	23.5	23.5	23.7		33.1
5	20.4	23.8	23.5	23.5	23.5	23.7	33.1

Исходя из полученных данных (таб. 7–9), группа со свободной валентностью, воздействуя на углеводородную цепь, изменяет только объемы ближайших к радикальной группе метиленовых фрагментов.

Выводы:

- Электроотрицательность групп со свободной валентностью C^*H и C^*H_2 выше электроотрицательности стандартных групп n -алканов;
- при построении феноменологических моделей следует учитывать сильное перекрестное влияние групп CH_3 и C^*H и, при строгом подходе, вводить, наряду со стандартной группой $\text{C}^*-(\text{C})_2(\text{H})$, группу $\text{C}^*-(\text{C})(\text{CH}_3)(\text{H})$ или $\text{C}-(\text{C}^*)(\text{H})_3$.

Список литературы

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 528 с.
2. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. М: Наука, 1987. 326 с.
3. Черкасов А.П., Галкин В.И., Зуева Е.М., Черкасов Р.А. Концепция электроотрицательности. Современное состояние проблемы// Успехи химии. 1998. Т. 67, № 5. с. 423–441.
4. Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83, № 2. С. 313 – 312.
5. Чернова Е.М., Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2012. Вып. 14, № 28. С. 126 – 132.
6. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2013. № 15. С. 87 – 94.
7. Коробейников П.А., Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2013. № 15. С. 109 – 116.
8. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2014. № 1. С. 75 – 81.
9. Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов М.Ю., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2014. № 28. С. 63 – 69.
10. Ситников В.Н., Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов М.Ю., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2015. № 1. С. 64 – 71.
11. Ситников В.Н., Чернова Е.М., Туровцев В.В., Орлов М.Ю., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2015. № 1. С. 71 – 75.
12. Чернова Е.М., Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестн. Казан. технолог. ун-та. 2015. Т.18, № 5. С. 30 – 33.
13. Gaussian 03. Revision E.01. /M.J. Frisch et.al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
14. Keith Todd A. AIMALL (version 11.12.19, Professional). URL: <http://aim.tkgristmill.com>.

STUDY OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF SIMPLE N-ALKYL RADICALS IN THE FRAMEWORK OF QTAIM. ISOALKYL RADICALS

E. M. Chernova¹, V. V. Turovtsev^{1,2}, Yu. D. Orlov¹

Tver state university

¹ Department of general physics

Tver state medical university

²Department of physics, mathematics and information science

Structures of $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\cdot\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ free radicals were found by method B3LYP/6-311++G(3df, 3pd), and their electronic density distributions were studied in framework of «quantum theory of atoms in molecule» (QTAIM). It is

shown that free valence is localized at C•H group. Revealed screen effect C•H group.

Keywords: *quantum theory of atoms in molecule, the electron density distribution, inductive effect, charges at atoms, spin density, QSPR, iso-alkil radical.*

Об авторах:

ЧЕРНОВА Елена Михайловна – кандидат физико-математических наук, ведущий инженер-лаборант Базовой учебной лаборатории общей физики Тверского государственного университета, *e-mail:* chernova_elena_m@mail.ru

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович – доктор физико-математических наук, доцент кафедры общей физики Тверского государственного университета, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики Тверской государственной медицинской академии, *e-mail:* tursma@Tversu.ru

ОРЛОВ Юрий Димитриевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Тверского государственного университета, *e-mail:* Yurij.Orlov@tversu.ru

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ КАТИОНОВ ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ, ФЕНИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ, БЕНЗИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ И 1-МЕТИЛПИРИДИНИЯ

Н.И. Белоцерковец

Тверской государственный университет
Кафедра физической химии

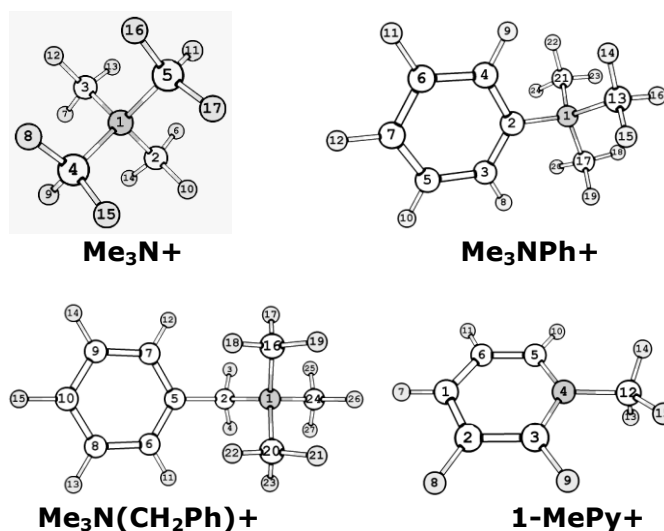
Представлены результаты неэмпирических квантово-химических расчетов геометрических параметров, полной энергии, парциальных зарядов атомов, дипольных моментов, энергии граничных молекулярных орбиталей ряда катионов, входящих в состав ионных жидкостей: тетраметиламмония, фенилтриметиламмония, бензилтриметиламмония и 1-метилпиридиния в рамках теории возмущений Меллера–Плессе второго порядка в едином приближении MP2/6-31G(d, p).

Ключевые слова: ионные жидкости, молекулярная структура, 1-метилпиридиний, тетраметиламмоний, фенилтриметиламмоний, бензилтриметил-аммоний, полная энергия, парциальные заряды атомов, дипольный момент, ВЗМО, НСМО, неэмпирические методы расчета.

Соли азотсодержащих четвертичных катионов с метильными группами широко исследуются в качестве ионных жидкостей [1–3]. Структура катиона существенно влияет на свойства ионных жидкостей и определяет возможности их использования. Опубликованные результаты квантово-химических расчетов электронной структуры N-метилзамещенных катионов ионных жидкостей немногочисленны и часто трудно сопоставимы, так как получены разными методами. Известные данные относятся, в основном, к производным 3-метилимидазолия [3–5], к катиону тетраметиламмония [1; 2; 6] и 1-метилпиридиния [7–10].

В настоящей работе с целью систематического изучения взаимосвязи структуры и свойств четвертичных азотсодержащих соединений проведены оптимизация геометрии, расчет полной энергии, дипольных моментов, парциальных зарядов атомов, гармонических частот колебаний катионов тетраметиламмония (Me_3N^+), фенилтриметиламмония (Me_3NPh^+), бензилтриметиламмония ($\text{Me}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})^+$) и 1-метилпиридиния ($(1\text{-MePy})^+$) в рамках теории возмущения Меллера–Плессе второго порядка в едином приближении

MP2/6-31G(d, p). Структура исследованных катионов и нумерация атомов показаны на рисунке.



Структура и нумерация атомов в исследованных катионах

Методы расчета. Расчеты энергии и полная оптимизация геометрии всех изученных изолированных структур в основном состоянии в вакууме проводилась с помощью программного комплекса Firefly (PC GAMESS) версия 7.1.G [11] в рамках теории возмущения Меллера–Плессе второго порядка в валентно-расщепленном базисе 6-31G, расширенном поляризационными d-функциями для неводородных атомов и p-функциями для атомов водорода (приближение MP2/6-31G(d, p)). Процедура самосогласования проводилась ограниченным методом Хартри–Фока (RHF). По достижении самосогласованного решения программа рассчитывает энергетические и физические характеристики молекулярной системы. Соответствие найденных геометрических параметров локальному минимуму на поверхности потенциальной энергии подтверждалось расчетом частот гармонических колебаний на том же вычислительном уровне и отсутствием мнимых частот. Визуализация результатов расчетов проводилась с помощью программы Chemcraft [12].

Результаты и их обсуждение. Структурные параметры исследованных в данной работе катионов, отвечающие локальному минимуму на ППЭ, представлены в табл.1.

В метильных группах рассматриваемых катионов межъядерные расстояния практически одинаковы для СН-связей и незначительно отклоняются от 1.500 Å в случае CN-связей. В катионе 1-метилпиридиния 1-MePy⁺ [10] межъядерные расстояния N-C(метил)

короче на 0.020–0.025 Å, чем в других катионах. Валентные углы CNC практически равны тетраэдрическому, но в катионе фенилтриметиламмония уменьшаются до 107.6 град. Валентные углы NCH в метильных группах у атома азота одинаковы во всех рассматриваемых катионах. В катионе фенилтриметиламмония Me_3NPh^+ атомы азота, углерода C17 и водорода H18 одной из метильных групп лежат в плоскости бензольного кольца.

В катионе бензилтриметиламмония $\text{Me}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})^+$ атом азота расположен над бензольным кольцом в плоскости, перпендикулярной плоскости бензольного кольца и проходящей через атомы C2 (α -метиленовая группа) и C5 (бензольное кольцо). Угол вращения по связи C5–C2 составляет 91.5 град. Углерод C24 одной из метильных групп данного катиона находится в транс-положении по отношению к бензольному кольцу.

Особое место занимает метиленовая α -CH₂-группа катиона бензилтриметиламмония: атом углерода α -C2 практически находится в плоскости бензольного кольца; межъядерные расстояния α -C–N (1.536 Å) и α -C–H (1.090 Å) длиннее, а валентные углы α -HCH и α -NCH на несколько градусов меньше, чем в метильных группах рассматриваемых катионов.

Для катионов 1-метилпиридиния, фенилтриметиламмония, бензилтриметиламмония, имеющих ароматическую структуру, межъядерные расстояния в ароматическом цикле практически одинаковы и составляют 1.39–1.40 Å для C–C-связей и 1.079–1.082 Å для C–H-связей. На величину валентных углов в ароматическом цикле влияет близость атома азота, а именно в катионах 1-метилпиридиния и фенилтриметиламмония наблюдаются отклонения от 120° для углов C–C–C в пределах 1° и для углов C–C–H в пределах 1–3°. Ароматические орто-Н атомы играют важную роль во взаимодействии рассматриваемых катионов с анионами [13]. В катионах 1-метилпиридиния и фенилтриметиламмония орто-водородные атомы лежат в плоскости ароматического кольца, но в случае бензилтриметиламмония атомы H11 и H12 заметно (на 3–4°) выходят из плоскости бензольного кольца.

Распределение парциальных атомных зарядов по Малликену существенно зависит от структуры катиона и, прежде всего, от наличия ароматического цикла и его удаленности от атома азота (табл. 2). Во всех исследованных нами катионах положительный заряд сосредоточен на всех атомах водорода, а также на орто-углеродных (C3, C5) атомах пиридиниевого цикла и углеродных атомах бензольного кольца, связанных с азотсодержащим заместителем (атом C2 в катионе фенилтриметиламмония и атом C5 в катионе бензилтриметиламмония). Положительный заряд атомов водорода максимален в катионе 1-метилпиридиния и уменьшается в ряду катионов:



Таблица 1

Межъядерные расстояния (r , Å), валентные (A , град.) и двугранные углы (d , град.) в катионах в приближении MP2/6-31G(d, p)

Параметр (атомы)	Катионы			
	1-MePy+ [10]	Me ₃ NPh+	Me ₃ N(CH ₂ Ph)+	Me ₃ N+
Ароматический цикл:				
r_{CC}	1.387–1.395	1.394–1.398	1.394–1.403	-
$r_{CC(5-2)}$	—	—	1.494	-
r_{CH}	1.080–1.081	1.079–1.081	1.082–1.084	-
r_{CN}	1.354	1.500	—	-
A_{CCC}	119.0–119.6	118.7–121.2	119.5–120.2	-
A_{CCH}	120.5–123.4	118.7–122.0	119.7–120.1	-
A_{CCN}	120.2	117.5–121.3	—	-
A_{CNC}	121.4	—	—	-
A_{NCH}	116.5	—	—	-
$d_{CCNC\text{-метил}}$	±178.0	±119.9; -0.19 (C17)	—	-
Углеводородный заместитель (группы CH ₃ -, -CH ₂ -):				
$r_{NC(CH_3)}$	1.483	1.502–1.507	1.497–1.499	1.500
$r_{CH(CH_3)}$	1.084–1.086	1.083–1.087	1.084–1.086	1.086
$r_{NC(-CH_2)}$	—	—	1.536	—
$r_{CH(-CH_2)}$	—	—	1.090–1.091	—
$A_{CNC(CH_3)}$	—	107.6–109.9	109.2	109.5
$A_{CNC(\text{другие})}$	119.2 ₍₃₋₄₋₁₂₎	109.5 ₍₂₋₁₋₁₃₎ ; 112.7 ₍₂₋₁₋₁₇₎	(-CH ₂ -N-CH ₃) 108.2–110.5	—
$A_{CCN(5-2-1)}$	—	—	114.1	—
$A_{NCH(CH_3)}$	108.6–108.8	107.4–108.0	108.2–108.8	108.6
$A_{HCH(CH_3)}$	109.6–110.5	110.0–111.1	110.2–110.8	110.3
$A_{HCH(CH_2)}$	—	—	108.7	—
$A_{NCH(CH_2)}$	—	—	105.0–105.1	—
$d_{CNCH(CH_3)}$	—	±(176–178); 55–64; -(59–65)	±(179–180); 59–61; -(60–61)	180; ±60
$d_{C(арил)NCH\text{-метил}}$	89.5 ₍₃₋₄₋₁₂₋₁₃₎ ; -31.0 ₍₃₋₄₋₁₂₋₁₅₎ ; -150.1 ₍₃₋₄₋₁₂₋₁₄₎	±(178–180); 58–61; -(60–62)	$d_{C(а)NCH(метил)}$ ±(178–180); 58–60; -(58–61)	—

Особенно заметно уменьшение положительного заряда атомов водорода в ароматических циклах (табл. 2). В целом, в ароматических циклах рассматриваемых катионов (за исключением катиона 1-метилпиридиния) положительный заряд водородных атомов меньше, чем в метильных группах.

Таблица 2

Парциальные атомные заряды по Малликену катионов
в приближении MP2/6-31G(d, p)

Катион	Заряд атома, а.е.				
	N	H(арил)	C(арил)	C(метил)	H(метил)
Me ₃ N ⁺	-0.441	-	-	-0.209	0.190
1-MePy ⁺	-0.428	0.216–0.220 0.221 орто	+0.144 орто -0.134 мета -0.064 пара	-0.218	0.192; 0.210 (H13)
Me ₃ NPh ⁺	-0.507	0.176–0.178 0.155 орто H9 0.164 орто H8	+0.194 (C2) -0.126 орто C4 -0.131 орто C3 -0.119 (C6) -0.127 (C5) -0,098 пара	-0.201 (C13,C21) -0.215 (C17)	0.180; 0.184; 0.194
Me ₃ N(CH ₂ Ph) ⁺	-0.437	0.165–0.167 0.139 орто	+0.002 (C5) -0.131 орто -0.114 мета -0.109 пара	-(0.204– 0.208) -0.146 (CH ₂)	0.177; 0.184; 0.194; 0.184(CH ₂)

Отрицательные заряды по Малликену сосредоточены на атомах азота и углерода исследованных катионов (табл. 2). *Атомы азота* имеют максимальный отрицательный заряд (от -0,428 до -0,507 а.е.), величина которого зависит от структуры катиона и уменьшается в ряду



Такая зависимость согласуется с уменьшением межъядерных расстояний N-C(метил) в данных катионах (табл. 1). *Отрицательный заряд атомов углерода* уменьшается в том же ряду катионов, что и положительный заряд атомов водорода:



При этом заряд *ароматических* атомов углерода существенно меньше, чем алифатических. Среди ароматических атомов углерода

наименьший отрицательный заряд имеют атомы С в пара-положении (от -0.064 до -0.109 а.е.), а наибольший – атомы С в орто-положении (от -0.126 до -0.131 а.е.), за исключением катиона 1-метилпиридиния, в котором орто-углеродные атомы имеют положительный заряд.

Среди *алифатических* углеродных атомов рассматриваемых катионов минимальный отрицательный заряд (-0.146 а.е.) имеет атом С2 α -метиленовой группы катиона бензилтриметиламмония, а максимальный отрицательный заряд (-0.215÷0.218 а.е.) сосредоточен на углеродах метильной группы катиона 1-метилпиридиния (атом С12) и одной из метильных групп катиона фенилтриметиламмония (атом С17, лежащий в плоскости бензольного кольца).

Наиболее чувствительны к изменению структуры катиона атомы азота, а также орто-углеродные и орто-водородные атомы ароматического кольца.

Величина дипольного момента μ сильно меняется в исследуемом ряду катионов (табл. 3). Наиболее полярным ($\mu \approx 16$ D) является катион бензилтриметиламмония $\text{Me}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})^+$.

Энергетические характеристики исследованных структур представлены в табл. 3.

Таблица 3

Полная энергия (E_{tot}), энергия граничных орбиталей ($E_{\text{ВЗМО}}$, $E_{\text{НСМО}}$), энергетическая щель $\Delta\epsilon$ и дипольные моменты (μ) катионов (приближение MP2/6-31G(d, p))

Катион	$-E_{\text{total}}$, а.е.	$-E_{\text{ВЗМО}}$, eV	$E_{\text{НСМО}}$, eV	$\Delta\epsilon$, eV	μ , D
Me_4N^+	213.468551	19.65	0.33	19.976	0
1-MePy^+	287.080449	14.82	-2.82	12.000	5.76
Me_3NPh^+	404.616004	13.11	-0.43	12.675	8.19
$\text{Me}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})^+$	443.810762	12.55	-0.30	12.251	15.81

Энергия и состав граничных молекулярных орбиталей ВЗМО и НСМО имеют важное значение для оценки реакционной способности, сил межмолекулярного взаимодействия и физических свойств веществ. Полученные нами результаты показывают, что энергия ВЗМО и НСМО заметно зависит от структуры исследованных катионов (табл. 3). Основной вклад в состав ВЗМО вносят р-орбитали атома азота в случае катиона тетраметиламмония и р-орбитали атомов углерода в *орто*- и *мета*-положениях ароматического кольца в случае других катионов. Структура НСМО более сложна и различна для исследованных катионов.

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы. В едином приближении MP2/6-31G(d, p) для катионов тетраметиламмония, 1-метилпиридиния, фенилтриметиламмония и бензилтриметиламмония в устойчивом конформационном состоянии рассчитаны геометрические и энергетические параметры, парциальные атомные заряды по Малликену, дипольные моменты, частоты гармонических колебаний. Обсуждено влияние различий в структуре катиона на их геометрические параметры. Установлено, что распределение парциальных атомных зарядов существенно зависит от структуры катиона и, прежде всего, от наличия ароматического цикла и его удаленности от атома азота. Наиболее чувствительны к изменению структуры катиона атомы азота, а также *орто*-углеродные и *орто*-водородные атомы ароматического кольца. Величина дипольного момента μ сильно меняется в исследуемом ряду катионов. Наиболее полярным является катион бензилтриметиламмония.

Список литературы

1. Lopes J.N.C., Padua A.A.H. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 16893.
2. Lopes J.N.C., Padua A.A.H. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 19586.
3. Hu Y.-F., Liu Z.-C., Xu C.-M., Zhang X.M. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 3802.
4. Eudo T., Kato T., Tozaki K., Nishikawa K. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 407.
5. Umebayashi Y., Hamano H., Tsuzuki S. et al. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 11715.
1. Felder Ch., Jiang H.-L., Zhu W.-L. et al. // J. Phys. Chem. A 2001. V. 105. P. 1326.
2. Scott R.H., Whyment A.D., Foster A. et al. // J. Membrane Biol. 2000. V. 176. P. 119.
3. Сашина Е.С., Каширский Д.А., Мартынова Е.В. // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82, № 4. С. 643. [Sashina E.S., Kashirskii D.A., Martynova E.V. // Russ. J Gen. Chem. 2012. V. 82, № 4. P. 729.].
4. Błażejowski J., Krzemiński K., Storoniak P., Rak J. // J. Therm. Anal. Cal. 2000. V. 60. P. 927.
5. Белоцерковец Н.И., Никольский В.М. // Журнал структурной химии. 2014. Т. 55, № 2. С. 230–236. [[Belotserkovets N.I.](#), [Nikol'skii V.M.](#) // Russian Journal of Structural Chemistry. 2014. V. 55, № 2. P. 210–216. DOI: 10.1134/S0022476614020036].
6. Granovsky A.A. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
7. Zhurko G., Zhurko D. URL: <http://www.chemcraftprog.com>.
8. Wang X.-L., Wan H., Guan G.-F. // Acta Phys.-Chim. Sin. 2008. V. 24, № 11. P. 2077.

**QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS OF THE MOLECULAR
STRUCTURE OF TETRAMETHYL AMMONIUM, PHENYL
TRIMETHYL AMMONIUM, BENZYL TRIMETHYL AMMONIUM
AND 1-METHYL PYRIDINIUM CATIONS**

N.I. Belotserkovets

Tver State University
Department of Physical Chemistry

The results of non-empirical quantum chemical calculations of geometric parameters, total energies, partial atomic charges, dipole moments, energies of frontier molecular orbitals obtained within second order Moeller–Plesset perturbation theory in the same MP2/6-31G(d, p) approximation are presented for a number of cations of Ionic Liquids: tetramethylammonium, phenyl trimethyl ammonium, benzyl trimethyl ammonium, and 1-methyl pyridinium cations.

Keywords: ionic liquids, molecular structure, tetramethylammonium, phenyl trimethyl ammonium, benzyl trimethyl ammonium, 1-methyl pyridinium cation, geometry optimization, total energy, partial atomic charges, dipole moment, frontier molecular orbitals, non-empirical quantum chemical calculations.

об авторе:

БЕЛОЦЕРКОВЕЦ Нина Ивановна – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: n-belotserkovets@mail.ru.

УДК: 544.478+544.473-039.63

СВЕРХСШИТЫЙ ПОЛИСТИРОЛ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ НОСИТЕЛЬ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ–МИЯУРА

Н.А. Немыгина², Л.Ж. Никошвили¹, М.Г. Сульман¹, Э.М. Сульман¹,
L. Kiwi-Minsker^{3,4}

Тверской государственный технический университет

¹Кафедра биотехнологии и химии

Тверской государственный университет

²Кафедра физической химии

³Региональный технологический центр

⁴Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland

Представлен обзор современных проблем и достижений, в области создания палладий содержащих катализаторов реакции Сузуки-Мияура. Показано, что для разработки эффективных катализаторов принципиально важным является наличие сильного химического взаимодействия между лигандами и палладием либо между палладиевым комплексом и носителем, а также возможность инкапсулирования наночастиц или комплексов палладия в порах (пустотах) носителя. Обнаружено, что сверхсшитый полистирол является перспективным носителем для синтеза катализаторов реакции кросс-сочетания Сузуки–Мияура.

Ключевые слова: кросс-сочетание, реакция Сузуки–Мияура, палладий, сверхсшитый полистирол.

Среди всех реакций кросс-сочетания реакция Сузуки занимает особое место из-за исключительно ценных в практическом отношении свойств борорганических соединений. Традиционно реакция Сузуки проводится с применением палладиевых комплексов, содержащих лиганды на основе соединений фосфора и азота в качестве катализаторов. Активность и селективность гомогенных катализаторов может быть легко оптимизирована с помощью модификации металлического центра различными органическими лигандами, поэтому большое внимание исследователей привлекает разработка новых лигандов. Однако большинство таких лигандов дорогостоящи, что существенно ограничивает их применение в промышленности [1]. Кроме того, основным недостатком гомогенных палладиевых катализаторов является трудность их отделения от продуктов реакции для повторного использования [2].

Решением проблемы могла бы стать гетерогенизация существующих гомогенных палладиевых катализаторов. Но ввиду того,

что механизм реакции Сузуки включает в себя последовательные стадии перехода палладия из окисленного состояния в восстановленное и обратно, высока вероятность того, что палладий будет выходить из состава комплексов, восстанавливаться в растворе и агрегировать, таким образом, роль носителя в таких каталитических системах нивелируется. При этом даже незначительные количества палладия, попавшие в раствор (порядка 0.05 пропромилле), могут катализировать реакцию Сузуки после отделения катализатора [3].

Альтернативным направлением является разработка безлигандных каталитических систем. Внимание исследователей привлекает разработка новых безлигандных каталитических систем, способных проводить реакцию Сузуки в мягких условиях в водной среде. Самым известным безлигандным катализатором является Pd/C [2]. По сравнению с дорогими и нестойкими при хранении гомогенными палладиевыми комплексами Pd/C прост в изготовлении и может быть отделен от реакционной смеси с помощью обычной фильтрации или центрифугирования. К безлигандным катализаторам реакции Сузуки относят также ацетат палладия [4] и хлорид палладия [1], которые в процессе реакции выпадают в осадок в виде металлического палладия и также могут быть отфильтрованы.

В случае безлигандных каталитических систем в настоящее время ведутся споры о том, какой тип палладия (растворимые комплексы, молекулярные формы, кластеры, наночастицы или массивный металлический палладий) отвечает за каталитическую активность, так как было обнаружено, что имеет место вымывание палладия в раствор в виде гомогенных комплексов с исходными веществами (окислительное присоединение арил-галида к палладию) и его рекристаллизация на массивный палладий или на носитель. При этом небольшие кластеры палладия, образующиеся в результате распада комплексов палладия с арил-галидом, остаются в растворе и не принимают дальнейшего участия в реакции, что приводит к постепенному падению активности исходного катализатора. Важно учитывать, что стабильность комплексов палладия в растворе повышается при снижении температуры (например, со 140 °C до 65 °C), тогда как более высокие температуры ускоряют восстановление палладия и его осаждение.

Таким образом, главной проблемой, связанной с использованием безлигандных катализаторов, является необратимое вымывание палладия, а наиболее активными формами палладия считаются молекулярные формы, источником которых, в свою очередь, служат наночастицы [5]. Причем ключевым фактором, влияющим на поведение катализатора, является диаметр наночастиц [6].

Так, например, было показано [7], что наночастицы палладия диаметром 4 нм, синтезированные в пористом оксиде кремния, обладают большей активностью в реакции Сузуки по сравнению с наночастицами диаметром 7 нм. В этой связи следует отметить, что коммерческий Pd/C, который наиболее часто используется в промышленности для проведения реакции Сузуки, представляет собой нерегулярные кластеры палладия различных размеров, хаотично расположенные на поверхности активированного угля [8]. Исследование высоко активного (до 9000 ч⁻¹) 5%-Pd/C в реакции кросс-сочетания Хека при 140 °С показало, что по истечении 20 ч распределение частиц палладия на поверхности катализатора было полностью нарушено. Средний размер кристаллитов увеличился с 2.4 нм до частиц диаметром 23 нм, которые образовывали более крупные агрегаты [9]. Отмечается, что в результате вымывания палладия и агрегации каталитически активных частиц активность коммерческого Pd/C снижается больше чем на 50% при повторном использовании [3].

Было также обнаружено, что невозстановленные катализаторы предпочтительнее для использования в реакции Сузуки. Однако очевидно и то, что невозстановленные катализаторы нестабильны и в отсутствие лигандов не подлежат регенерации без потери своих каталитических свойств. Таким образом, вторым принципиально важным направлением разработки катализаторов реакции Сузуки является гетерогенизация комплексов палладия с использованием как органических, так и неорганических носителей [10].

Гетерогенизированные комплексы палладия рассматриваются как альтернатива традиционным гетерогенным катализаторам реакции Сузуки, поскольку они позволяют осуществить закрепление Pd(II) в виде комплексов на поверхности как органических, так и неорганических носителей.

Часто в качестве катализатора реакции Сузуки выступают палладиевые комплексы типа Salen [11; 12]. Часто их гетерогенизация осуществляется с помощью смолы Меррифилда. Помимо смолы Меррифилда, внимание исследователей привлекают и другие гетерогенизированные палладий содержащие катализаторы Сузуки на основе различных модификаций полистирола [13; 14]. Например, компания Sigma Aldrich (Polymer-Supported Catalysts and Reagents (2005)) предлагает широкий набор палладий содержащих смол на основе полистирола в качестве катализаторов реакций кросс-сочетания. Однако все эти смолы проявляют низкую химическую, температурную и механическую стабильность, особенно в случае органических растворителей, таких, как N,N-диметилформамид (ДМФ), диоксан, толуол и др. Например, катализатор, разработанный Park C.M. с соавторами [13], быстро снижал свою активность в реакции Сузуки в

связи с вымыванием палладия и агрегацией частиц палладия: после трехкратного повторного использования выход целевого продукта падал с 98% до 38%.

Необходимо отметить, что в случае использования полярных растворителей (например, воды) вымывание палладия снижается и, следовательно, стабильность катализаторов на основе полистирола существенно возрастает (катализаторы выдерживают до 10 циклов повторного использования [14]).

Однако, несмотря на все многообразие методов синтеза гетерогенных, гетерогенизированных и квази-гомогенных палладий содержащих катализаторов (с использованием неорганических носителей (оксидов и солей металлов, цеолитов, магнитных наночастиц), углеродных носителей (активированного угля, углеродных нанотрубок, графена)), на сегодняшний день наиболее перспективными носителями считаются наноструктурированные полимеры [2; 5], позволяющие контролировать рост наночастиц и предотвращать их агрегацию. Благодаря многообразию свойств (наличие функциональных групп, молекулярная масса, степень сшивки, гидрофильность или гидрофобность и т. п.), полимеры предоставляют возможность воздействовать на процессы формирования наночастиц [15; 16].

Ранее уже были предприняты попытки синтезировать полимер-содержащие катализаторы реакции Сузуки на основе блок-сополимеров, полиэлектролитов, дендримеров и др. [3; 5].

Наиболее эффективными из всех разработанных за последнее десятилетие полимер-содержащих катализаторов стали комплексы палладия, иммобилизованные на полипропиленовые нити, известные под торговой маркой FiberCat и SMOPEX [17; 18]. Палладий в таких катализаторах расположен на поверхности непористых полимерных нитей и доступен для реагентов. Однако несмотря на то, что в присутствии катализаторов FiberCat и SMOPEX достигается высокий выход продукта (до 100%), было обнаружено, что после четырех–пяти циклов повторного использования активность катализаторов резко снижается, в некоторых случаях практически до полной остановки (выход продукта порядка 5%) [18]. Наблюдаемая потеря активности, по-видимому, связана с тем, что роль полипропиленовых нитей сводится к простой иммобилизации комплексов палладия. Использованный полимер не является наноструктурированным и не привносит дополнительных возможностей с точки зрения стабилизации комплексов и наночастиц палладия. То есть данные катализаторы аналогичны гомогенным комплексам, гетерогенизированным с использованием неорганических носителей.

Таким образом, несмотря на достигнутые в ряде случаев успехи, область применения данных материалов остается ограниченной, а

вымывание палладия часто отвечает за наблюдаемую каталитическую активность.

В настоящее время предпринимаются попытки по созданию наноструктурированных неорганических носителей, внутренние пустоты которых могли бы эффективно стабилизировать наночастицы палладия. Наиболее часто с этой целью используется пористый оксид кремния [19]. Было показано, что выход 3-метоксибифенила составляет 100%. Однако при повторном использовании в тех же условиях конверсия снизилась до >80%. В работе [20] сообщалось о синтезе гетерогенного катализатора для реакции кросс-сочетания Сузуки–Мияура в воде на основе оксида кремния. Было показано, что катализатор не чувствителен к воздуху и проявляет высокую эффективность в синтезе биариллов. Кроме того, было показано, что данный катализатор может быть использован для реакции кросс-сочетания арил-йодидов, -бромидов и даже менее реактивных арил-хлоридов в воде в условиях нагревания при температуре кипения 100°C [20].

Zhang J. с соавторами [21] были предприняты попытки иммобилизовать гомогенный палладиевый катализатор (палладий-иминоуксусную кислоту (IDA-Pd) на внешнюю оболочку pH-чувствительных ядерно-оболочковых микросфер поли(стирол-со-метакриловой кислоты) (PS-co-PMAA). Реакцию Сузуки йод-, бром- и хлорзамещенных ароматических соединений с фенилбороновой кислотой проводили в водной среде в присутствии 0.1 мольн.% Pd (относительно арил галогенида) при температуре 90 °C, используя K₂CO₃ в качестве основания. Результаты каталитического тестирования показали, что PS-co-PMAA-IDA-Pd высоко активен (выход продукта составлял более 92%, продолжительность реакции 1 ч) [21]. Однако, катализатор оказался нестабильным, и выход продукта снизился после 4-го цикла.

El-Shall M.S. с соавторами [22] было продемонстрировано, что палладий, нанесенный на графен (Pd/G) и его оксид (Pd/GO) проявляют превосходные каталитические свойства в реакции кросс-сочетания (Сузуки и Хека) в безлигандных условиях при комнатной температуре и атмосферном давлении в присутствии экологически безопасных растворителей. Однако для успешного применения данных катализаторов в реакции Сузуки необходимо воздействие микроволнового излучения в ходе всего процесса кросс-сочетания.

Относительно новым направлением в катализе является синтез магнитно-разделяемых наночастиц палладия, и в настоящее время существует ограниченное число исследований [23–25], посвященных катализаторам данного типа. Но они обладают такими недостатками,

как трудоемкость процедуры синтеза и ограниченное число рабочих циклов.

Суммируя все вышесказанное, можно сделать вывод, что для разработки катализаторов реакции Сузуки–Мияура принципиально важно выполнение двух условий: инкапсулирование в порах (пустотах) носителя наночастиц или комплексов палладия; сильное химическое взаимодействие между иммобилизованными лигандами и палладием. Таким образом, возможность стабилизации наночастиц палладия в порах полимерного носителя приобретает особую значимость.

Целью настоящего исследования является изучение возможности получения активных, селективных и стабильных палладиевых катализаторов реакции кросс-сочетания Сузуки–Мияура на основе пористой полимерной матрицы сверхсшитого полистирола (СПС).

В рамках данного исследования был синтезирован ряд катализаторов при варьировании содержания металла и природы прекурсора ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PdCl_2). Реакция кросс-сочетания 4-броманизола и фенилбороновой кислоты проводилась в изотермическом стеклянном реакторе периодического действия при атмосферном давлении. Пробы анализировались методом GS-MS (Shimadzu GCMS-QP2010S).

Для оптимизации условий проведения реакции варьировалась природа растворителя: кросс-сочетание выполняли в изопропанол и этаноле (EtOH), а также смеси этих растворителей с водой в различных соотношениях (1:1, 2:1, 5:1). Кроме того, исследовалось влияние типа оснований (Na_2CO_3 , NaOH , K_2CO_3) и температуры (от 50 до 75 °C).

По результатам исследований наиболее высокая степень конверсии 4-броманизола (свыше 98% в течение 1 часа) была достигнута в случае катализатора 2%-Pd/СПС ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$) при температуре 60 °C с использованием в качестве растворителя смеси EtOH /вода (5:1) и NaOH как основания (1.5 ммоль).

Кроме того, была проведена оценка стабильности указанного катализатора в оптимальных условиях. После первого цикла катализатор был отделен от реакционной смеси фильтрацией, последовательно промыт этанолом, гексаном и ацетонитрилом, высушен при 80 °C и повторно использован в следующем цикле при тех же условиях. Показано, что катализатор может быть повторно использован до четырех раз без заметной потери активности.

Таким образом, было обнаружено, что палладиевые катализаторы на основе СПС могут рассматриваться как перспективные катализаторы реакции кросс-сочетания 4-броманизола и фенилбороновой кислоты для получения соответствующего биарила.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 15-19-20023).

Список литературы

1. Pan C., Liu M., Zhang L., Wu H. et al. // Catal. Commun. 2008. V. 9. P. 321–323.
2. Sołoducho J., Olech K., Świst A., Zając D. et al. // ACES. 2013. V. 3. P. 19–32.
3. Pagliaro M., Pandarus V., Ciriminna R., Bé-land F. et al. // ChemCatChem. 2012. V. 4. P. 432–445.
4. Alimardanov A., Schmieder-van de Vondervoort L., de Vries A.H.M., de Vries J.G. // Adv. Synth. Catal. 2004. V. 346. P. 1812–1817.
5. Astruc D. // Inorg. Chem. 2007. V. 46, Iss. 6. P. 1884–1894.
6. Huang L., Chen F., Wang Y., Wong P.K. // Physical Chemistry. 2013. V. 3. P. 21–28.
7. Budroni G., Corma A., Garcia H., Primo A. // J. Catal. 2007. V. 251, Iss. 2. P. 345–353.
8. Midgley P.A., Weyland M., Thomas J.M., Gai P.L. et al. // Angew. Chem. 2002. V. 114, Iss. 20. P. 3958–3961.
9. Köhler K., Heidenreich R.G., Krauter J.G.E., Pietsch J. // Chem. Eur. J. 2002. V. 8, Iss. 3. P. 622–631.
10. Heidenreich R.G., Kohler K., Krauter J.G.E., Pietsch J. // Synlett. 2002. V. 7. P. 1118–1122.
11. Tong J., Wang H., Cai X., Zhang Q. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2014. V. 28, Iss. 2. P. 95–100.
12. Phan N.T.S., Brown D.H., Styring P. // Tetrahedron Letters. 2004. V. 45. P. 7915–7919.
13. Park C.M., Kwon M.S., Park J. // Synthesis. 2006. P. 3790–3794.
14. Bai L., Wang J.-X. // Adv. Synth. Catal. 2008. V. 350, Iss. 2. P. 315–320.
15. Durán Pachón L., Rothenberg G. // Appl. Organomet. Chem. 2008. V. 22. P. 288–299.
16. Minelli C., Bottom-up approaches for organizing nanoparticles with polymers: Diss. Doctor of Chem. Sciences: ETH № 3092, Lausanne, EPFL. 2004. 159 p.
17. Colacot T.J., Carole W.A., Neide B.A., Harad A. // Organometallics. 2008. V. 27, Iss. 21. P. 5605–5611.
18. Colacot T.J., Gore E.S., Kuber A. // Organometallics. 2002. V. 21, Iss. 16. P. 3301–3304.
19. Bujard P., Muhlebach A., Van Der Schaaf P.A. // Pat. US20060257662. Pub. Date: November 16. 2006.
20. Hajipour A.R., Shirdashtzade Z., Azizi G.J. // Chem. Sci. 2014. V. 126. P. 85–93.
21. Zhang J., Zhang W., Wang Y., Zhang M. // Adv. Synth. Catal. 2008. V. 350. P. 2065–2076.
22. El-Shall M.S., Abdelsayed V., Hassan H.M.A., Khder Abd El R.S. et al. // Pat. US20130211106. Pub. Date: August 15, 2013.
23. Luo J., Zhang Q., Su H. // Pat. CN103506163. Pub. Date: January 15, 2014.

24. Shokouhimehr M., Lee J.E., Han S.I., Hyeon T. // Chem. Commun. 2013. V. 49, Iss. 42. P. 4779–4781.
25. Choi K.-H., Shokouhimehr M., Sung Y.-E. // Bulletin of the Korean Chemical Society. 2013. V. 34. Iss. 5. P. 1477–1480.

HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE AS A PROMISING SUPPORT FOR THE DEVELOPMENT OF CATALYSTS FOR SUZUKI-MIYAURA CROSS-COUPLING REACTION

N.A. Nemygina², L.Zh. Nikoshvili¹, M.G. Sulman¹, E.M. Sulman¹,
L. Kiwi-Minsker^{3,4}

Tver State Technical University

¹*Department of Biotechnology and Chemistry*

Tver State University

²*Chemistry and Technology Department*

³*Regional Technological Centre*

⁴*Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland*

The paper presents an overview of current issues and achievements in the field of the development of palladium-containing catalysts for Suzuki-Miyaura reaction. The development of effective catalysts was found to depend on the presence of strong chemical interaction between ligand and palladium or palladium complex, and between the support and palladium complex. Besides, the ability to encapsulate complexes of palladium nanoparticles in the pores (voids) of the support is important. Hypercrosslinked polystyrene was shown to be a promising support for the synthesis of catalysts for Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction.

Key words: *cross-coupling, Suzuki-Miyaura reaction, palladium, hypercrosslinked polystyrene.*

Об авторах:

НЕМЫГИНА Надежда Андреевна – аспирант, Тверской государственный университет, химико-технологический факультет, e-mail: n.nemygina@gmail.com

НИКОШВИЛИ Линда Жановна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, химико-технологический факультет, e-mail: nlinda@science.tver.ru

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор кафедры стандартизации и сертификации, Тверской государственный технический университет, химико-технологический факультет, e-mail: sulman@online.tver.ru

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловна – доктор химических наук, профессор кафедры биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, химико-технологический факультет, e-mail: sulman@online.tver.ru

KIWI-MINSKER Lioubov – кандидат химических наук, профессор, Тверской государственный университет, Региональный технологический центр; Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Швейцария), e-mail: lioubov.kiwi-minsker@epfl.ch

УДК: 544.473-039.63

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РУТЕНИЙ СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА

И.И. Проценко, А.О. Зайковская, Л.Ж. Никошвили, В.Г. Матвеева,
Э.М. Сульман

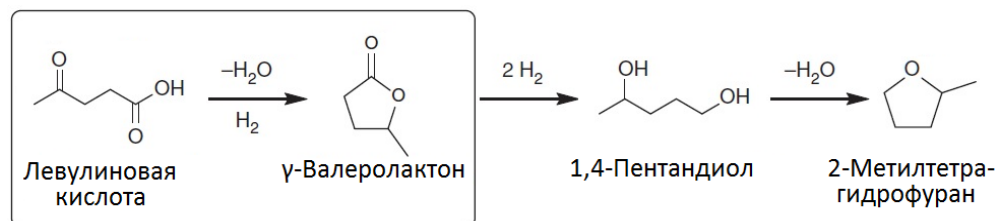
Тверской государственный технический университет
Кафедра биотехнологии и химии

Статья посвящена исследованию возможности применения рутений-содержащих катализаторов на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола в гидрировании левулиновой кислоты до гамма-валеролактона, являющегося полупродуктом получения компонентов жидких топлив. Показано, что катализатор 5%-Ru/СПС позволяет проводить гидрирование левулиновой кислоты в водной среде с достижением высоких выходов гамма-валеролактона (не менее 99%) и может составить конкуренцию традиционному катализатору 5%-Ru/C. При этом синтезированный катализатор на основе СПС обладает высокой активностью, поэтому отсутствует необходимость добавления в реакционную смесь кислотных со-катализаторов.

Ключевые слова: гамма-валеролактон, левулиновая кислота, сверхсшитый полистирол, рутений.

В настоящее время процесс производства биотоплива на основе левулиновой кислоты (ЛК) вызывает огромный интерес у многих ученых, занимающихся данными разработками. ЛК является одним из веществ, которое может быть получено из целлюлозной биомассы путем кислотного гидролиза. ЛК является предшественником в синтезе гамма-валеролактона (ГВЛ) [1]. ЛК может быть трансформирована в 2-метилтетрагидрофуран (2-МТГФ), топливную добавку. 2-МТГФ допустимо смешивать до 70% с бензином без нанесения вреда двигателям внутреннего сгорания, и при этом достигается аналогичный пробег. Существует возможность прямого преобразования ЛК в 2-МТГФ, однако улучшенные выходы продукта могут быть достигнуты путем косвенных маршрутов, которые протекают через производство ГВЛ в качестве промежуточного вещества [2].

ГВЛ – один из самых распространенных лактонов, который можно получить путем гидрирования ЛК (рис. 1).



Р и с . 1. Схема превращения ЛК в ГВЛ и 2-МТГФ

Гидрирование ЛК до ГВЛ – процесс каталитический. При гидрировании ЛК применяются гомогенные и гетерогенные катализаторы [3] и возможно образование различных конечных продуктов помимо ГВЛ. Основными побочными продуктами являются 1,4-пентандиол, а также сложные эфиры ЛК и гамма-гидроксивалериановой кислоты (промежуточного соединения в процессе гидрирования ЛК до ГВЛ). Последние обнаруживаются в случае использования спиртов в качестве растворителей.

Гетерогенные катализаторы гидрирования ЛК обычно менее активны по сравнению с гомогенными и требуют высокой температуры и давления. Однако в промышленности отдают предпочтение выбору гетерогенных систем в связи со сложностью отделения гомогенных катализаторов от реакционной смеси [4].

В результате многочисленных исследований был определен круг гетерогенных катализаторов, предназначенных для осуществления превращения ЛК в ГВЛ и обладающих большим диапазоном условий проведения реакции. Это катализаторы на основе благородных металлов, таких, как Ru, Pd, Pt и Ni [5–9], нанесенных на органические (активированный уголь) и неорганические (оксиды титана, алюминия, кремния и др.) носители. Также находят применение катализаторы на основе Co, Mg, Cu, Cr, Fe [10–14], но они требуют более жестких условий реакции, и получаемые выходы ГВЛ существенно уступают катализаторам, содержащим благородные металлы.

В качестве гетерогенных катализаторов синтеза ГВЛ из ЛК наиболее распространены 5%-Ru/C, 10%-Pd/C и Ni Ренея. В настоящее время традиционным катализатором гидрирования ЛК до ГВЛ является 5%-Ru/C [5–8; 15; 16], при использовании которого достигаются высокие выходы ГВЛ. Для обеспечения высоких степеней конверсии ЛК используются такие растворители, как спирты (метанол, этанол, бутанол), 1,4-диоксан и вода [5].

Z.-P. Yan с соавторами было показано, что скорость конверсии и селективность гидрирования ЛК до ГВЛ с использованием 5%-Ru/C в качестве катализатора выше, чем в случае применения 5%-Pd/C и Ni Ренея. Для катализатора 5%-Ru/C были подобраны оптимальные

условия синтеза ГВЛ: температура 130 °С, давление водорода 1.2 МПа, концентрация катализатора 5%(масс.) (в пересчете на количество ЛК), растворитель метанол, время реакции 160 мин. В выбранных условиях достигалась 99% селективность по ГВЛ при степени конверсии ЛК, равной 92% [6].

Учеными Manzer L.E. [17] и Bourne R.A. с соавт. [18] проводилось гидрирование ЛК с использованием гетерогенных катализаторов, в том числе и на основе рутения, при различных условиях реакции (температура варьировалась от 140 до 160 °С, а давление водорода – от 3 до 6 МПа, 1,4-диоксан служил растворителем). Была также исследована возможность замены растворителя (вместо токсичного 1,4-диоксана предлагалось использовать воду) в условиях сверхкритического CO₂, которая оказалась весьма успешной (не отмечалось снижения выхода ГВЛ) [18].

Было показано, что наиболее высокий выход ГВЛ (95.9%) достигается с использованием катализатора 5%-Ru/C при 100 °С и 1.2 МПа с помощью 1,4-диоксана в качестве растворителя (время реакции 160 мин), тогда как в спиртах в аналогичных условиях выход ГВЛ составляет не более 85%. При использовании воды в качестве растворителя выход ГВЛ составил 86.2% [5].

Высокий выход ГВЛ может быть легко получен путем гидрирования водного раствора ЛК с использованием нанесенных рутениевых катализаторов в сочетании с гетерогенными кислотными со-катализаторами, такими, как ионообменные смолы Amberlyst A70 или A15, фосфат ниобия или оксид ниобия [7]. Гидрирование проводилось при 50-70 °С и относительно низком давлении водорода (0.5–3 МПа). При этом использовались два типа рутениевых катализаторов 5%-Ru/Al₂O₃ и 5%-Ru/C. При исследовании действия рутениевых катализаторов (без добавления каких-либо со-катализаторов) в мягких условиях (3 МПа, 70 °С) было выявлено, что после трехчасовой конверсии ЛК в случае катализатора 5%-Ru/C достигается выход, равный 46.7%(мольн.), тогда как в случае 5%-Ru/Al₂O₃ в идентичных условиях выход ГВЛ составляет всего 23.0%(мольн.). Полученные результаты авторы объясняют высокой площадью поверхности катализатора 5%-Ru/C, которая приблизительно в десять раз выше, чем у катализатора 5%-Ru/Al₂O₃. Следует отметить, что в выбранных условиях селективность по ГВЛ для катализатора 5%-Ru/Al₂O₃ составляет около 96%(мольн.), тогда как для 5%-Ru/C – 97.5%. Существенно улучшить выход ГВЛ позволяет использование со-катализаторов [7]. Было обнаружено, что наиболее эффективным кислотным со-катализатором является ионообменная смола Amberlyst A70, при добавлении которой к катализатору 5%-Ru/C достигается

высокий выход ГВЛ (97.5%(мольн.)) после 3 ч реакции при давлении 0.5 МПа и температуре 70 °С.

Таким образом, в случае использования рутений-содержащих катализаторов гидрирования при проведении реакции в мягких условиях и в экологически чистых растворителях (воде) для увеличения производительности требуется добавление со-катализаторов либо повышение температуры. При этом далеко не последнюю роль в повышении выхода ГВЛ играет размер частиц и степень дисперсности каталитически активной фазы. Кроме того, производительность рутениевого катализатора определяется такими факторами, как размер пор, степень кристалличности, механическая прочность, присутствие модификаторов и т.д. [19].

В настоящее время существуют исследования, посвященные гидрированию ЛК и других соединений, полученных из растительной биомассы, с использованием частиц металлов наноразмерного диапазона [9; 20–24]. Некоторые из таких процессов требуют применения высоких температур [23; 24]. Отмечалось, что в процессе селективного гидрирования ЛК до ГВЛ большим потенциалом обладают частицы рутения, нанесенные на диоксид титана (TiO_2). Частицы Ru наноразмерного диапазона проявляют гораздо более высокую активность по сравнению с традиционным катализатором (Ru/C) [21] в связи с высокой площадью поверхности металла-катализатора и ее доступностью для молекул-реагентов.

В таблице приведено сравнение результатов гидрирования ЛК, полученных с использованием Ru-содержащих гетерогенных катализаторов.

Ortiz-Cervantes С. с соавт. [9] были изучены каталитические свойства частиц Ru, синтезированных *in situ* разложением $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ с применением триэтиламина в качестве стабилизатора, в реакции гидрирования ЛК при следующих условиях: температура 130 °С; давление водорода 0.5-2.5 Мпа. Дополнительно в качестве источника водорода применялась муравьиная кислота, растворителями служили тетрагидрофуран, метанол, изопропанол и вода. Необходимо отметить, что средний диаметр частиц рутения составлял от 1 до 3 нм в зависимости от используемого растворителя и концентрации стабилизатора. Было показано, что при использовании спиртов в качестве растворителей основным продуктом на выходе является сложный эфир ЛК. Высокий выход ГВЛ (99%(масс.)) был получен при относительно низком давлении H_2 (2.5 МПа) в случае, когда в качестве растворителя выступала вода (время реакции 24 ч).

Сравнение результатов гидрирования ЛК, полученных с использованием Ru-содержащих гетерогенных катализаторов

Катализатор	Растворитель	T, °C	P _{H₂} , МПа	Время реакции, мин	Конверсия, %	Селективность, %	Ссылки
5%-Ru/C	метанол-вода	130	1.2	160	96.2	87.7	[5]
	этанол-вода				99.2	89.8	
	бутанол-вода				98.8	76.0	
	вода				99.5	86.6	
	метанол				99.0	85.3	
	этанол				75.5	81.0	
	бутанол				48.6	81.7	
	1,4-диоксан				98.8	97.7	
5%-Ru/C	метанол	130	1.2	160	92.0	99.0	[6]
5%-Ru/C	вода	50	3.0	180	23.0	98.8	[7]
		70	0.5		13.0	99.8	
		70	3.0		48.0	97.5	
5%-Ru/Al ₂ O ₃		70	3.0		24.0	96.0	
1%-Ru/TiO ₂	1,4-диоксан, 2-этилгексановая кислота	200	4.0	не указано	100	97.5	[8]
Ru-NPs	тетрагидрофуран	130	1.2	1440	98.5	98.0	[9]
5%-Ru/C	вода	150	3.5	960	77.0	100	[15]
5%-Ru/C	1,4-диоксан	265	0.1	3000	100	98.6	[16]

После проведения реакции частицы Ru были выделены из реакционной смеси центрифугированием и протестированы повторно. Первые два рецикла прошли успешно (не наблюдалось падения активности). Однако после третьего цикла конверсия ЛК снизилась с 99 до 40%, а затем и до нуля в следующем цикле [9].

Таким образом, на основании данных современных научных исследований, посвященных процессу селективного гидрирования ЛК до ГВЛ с применением рутениевых катализаторов, можно сделать вывод, что для обеспечения высоких степеней конверсии важно использование частиц рутения наноразмерного диапазона, обладающих высокой площадью поверхности и позволяющих составить конкуренцию традиционным промышленным катализаторам, таким, как Ru/C. Однако последнее возможно лишь при условии стабилизации работы катализаторов.

Успешно решать проблему обеспечения контроля над размером каталитически активных частиц металлов и их монодисперсностью позволяет использование стабилизирующих агентов, наиболее перспективными среди которых являются полимеры, благодаря многообразию их свойств (наличие функциональных групп, молекулярная масса, степень сшивки, гидрофильность или гидрофобность и т.п.), варьируя которые можно эффективно воздействовать на процессы формирования частиц [25].

Конформационно-жесткие сверхсшитые полимерные материалы, родоначальником которых является сверхсшитый полистирол (СПС), в настоящее время представляют собой наиболее перспективные органические носители-стабилизаторы частиц металлов [26]. Уникальным свойством СПС является его способность к набуханию в различных растворителях, что способствует включению органо-металлических соединений в матрицу СПС [27]. В связи с его высокой степенью сверхсшивки, которая может превышать 100%, СПС состоит из жестких пустот («пор»), которые создают поверхности раздела между объемом пор и стенками полимера – наноструктуры, служащие реакторами для роста частиц [25; 28; 29].

Однако, несмотря на то, что за последние годы катализаторы на основе СПС проявили себя как перспективные в различных реакциях гидрирования [30–34] и окисления [35–37], в настоящее время отсутствуют какие-либо данные о тестировании полимер-стабилизированных частиц Ru в процессе селективного гидрирования ЛК до ГВЛ. Большинство научных статей посвящено исследованию традиционного 5%-Ru/C, показатели работы которого нуждаются в усовершенствовании, а существующие катализаторы, способные составить ему конкуренцию с точки зрения активности и селективности, не отличаются стабильностью и поэтому не могут быть рекомендованы.

Целью данной работы является исследование возможности использования катализаторов на основе СПС в реакции селективного гидрирования ЛК до ГВЛ.

Реакция гидрирования ЛК проводилась в реакторе Part Series 5000 Multiple Reactor System автоклавного типа. В качестве растворителя использовалась вода (объем жидкой фазы составил 50 мл). Кинетические исследования были проведены при варьировании содержания ЛК, температуры реакции и давления водорода. Пробы периодически отбирались и анализировались методом ВЭЖХ. В качестве катализатора использовали 5%-Ru/СПС, синтезированный методом импрегнации СПС марки MN-270 раствором $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$. Катализатор был предварительно восстановлен в токе водорода при температуре 300 °С в течение 2 ч.

Полученный катализатор 5%-Ru/СПС был охарактеризован методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием прибора JEOL JEM1010 при напряжении ускорения 80 кВ. Было обнаружено, что средний диаметр наночастиц Ru составляет 4.4 ± 0.7 нм. На рис. 2 показана микрофотография образца 5%-Ru/СПС и гистограмма распределения наночастиц Ru по размерам.

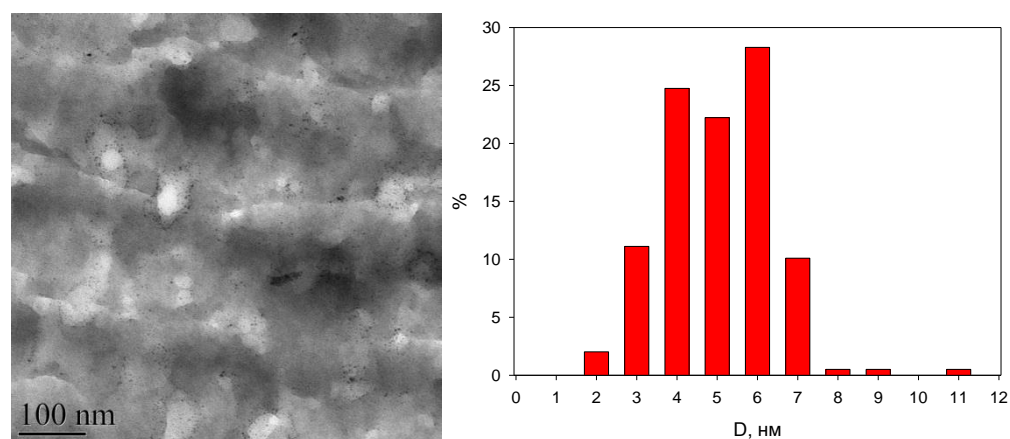


Рис. 2. ПЭМ микрофотография образца 5%-Ru/СПС и гистограмма распределения наночастиц Ru по размерам

Кроме того, методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) было показано, что наночастицы обладают смешанной структурой: рутений находится в форме каталитически активного диоксида ($\text{Ru}(\text{IV})$) с разной степенью гидратированности, а также в виде $\text{Ru}(0)$.

В ходе исследований было обнаружено, что 5%-Ru/СПС позволяет обеспечить высокие выходы ГВЛ (при температуре 120 °С и

давлении водорода 3 МПа достигалась селективность 99.4% и конверсия 99.6%) и может составить конкуренцию традиционному катализатору 5%-Ru/C.

Необходимо отметить, что для промышленного катализатора 5%-Ru/C при 130 °C и 1.2 МПа конверсия ЛК составила 99.5%, а селективность – 86.6% [5]. При этом каталитическая активность исследованного образца (синтезированного) 5%-Ru/СПС (3.9 моль(ЛК)/(моль(Ru)·мин)) практически в два раза превышает активность 5%-Ru/C (2.2 моль(ЛК)/(моль(Ru)·мин)), что, вероятно, обусловлено образованием мелких Ru-содержащих наночастиц со средним диаметром 4.4 ± 0.7 нм, стабилизированных в полимерной матрице СПС.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-08-01469).

Список литературы

1. Carvalheiro F., Duarte L.C., Girio F.M. // J. Sci. Ind. Res. 2008. V. 67. P. 849–864.
2. Huber G.W., Corma A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 7184–7201.
3. Mehdi H., Fábos V., Tuba R., Bodor A. et. al. // Top. Catal. 2008. V. 48. P. 49–54.
4. Wright R.H., Palkovits R. // ChemSusChem. 2012. V. 5, Iss. 9. P. 1657–1667.
5. Al-Shaal M.G., Wright W.R.H., Palkovits R. // Green Chem. 2012. V. 14. Iss. 5. P. 1260–1263.
6. Yan Z.-P., Lin L., Liu S. // Energy & Fuels. 2009. V. 23, Iss. 8. P. 3853–3858.
7. Galletti A.M.R., Antonetti C., De Luise V., Martinelli M. // Green Chem. 2012. V. 14, Iss. 3. P. 688–694.
8. Luo W., Deka U., Beale A.M., van Eck E.R.H. et al. // J. Catal. 2013. V. 301. P. 175–186.
9. Ortiz-Cervantes C., Garcia J.J. // Inorg. Chim. Acta. 2013. V. 397. P. 124–128.
10. Zhang L., Lu X., Wang W., Liu Y. // Gongye Cuihua. 2013. V. 21. Iss. 7. P. 68–71.
11. Yan K., Chen A. // Fuel. 2014. V. 115. P. 101–108.
12. Yan K., Chen A. // Energy. 2013. V. 58. P. 357–363.
13. Yan K., Liao J., Wu X., Xie X. // RSC Advances. 2013. V. 3, Iss. 12. P. 3853–3856.
14. Gong Y., Lin L., Yan Z. // BioResources. 2011. V. 6, Iss. 1. P. 686–699.
15. Selva M., Gottardo M., Perosa A. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2013. V. 1. Iss. 1. P. 180–189.
16. Upare P.P. // J. Ind. Eng. Chem. 2011. V. 17, Iss. 2. P. 287–292.
17. Manzer L.E. // Appl. Catal., A. 2004. V. 272. Iss. 1-2. P. 249–256.

18. Bourne R.A., Stevens J.G., Ke J., Poliakoff M. // Chem. Commun. 2007. V. 4. P. 4632–4634.
19. Kluson P., Cervený L. // Appl. Catal., A. 1995. V. 128. P. 13–31.
20. Yan K., Jarvis C., Lafleur T., Qiao Y. et al. // RSC Advances. 2013. V. 3, Iss. 48. P. 25865–25871.
21. Primo A., Concepcion P., Corma A. // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 3613–3615.
22. Roucoux A., Schulz J., Patin H. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 3757–3778.
23. Luque R., Clark J.H. // Catal. Commun. 2010. V. 11, Iss. 10. P. 928–931.
24. Du X.-L., He L., Zhao S., Liu Y.-M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 7815–7819.
25. Бронштейн Л.М., Сидоров С.Н., Валецкий П.М. // Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 542–557.
26. Никошвили Л.Ж., Демиденко Г.Н., Быков А.В., Гаврилова С.А. // Вестник ТвГУ. 2007. Вып. 11. С. 99–104.
27. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. // React. Polym. 1990. V. 13. P. 27–42.
28. Bronstein L.M., Matveeva V.G., Sulman E.M. Nanoparticulate catalysts based on nanostructured polymers // Nanoparticles and Catalysis (Ed.: D. Astruc). Wiley–VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2007. P. 93–127.
29. Bronstein L.M. Nanoparticles in nanostructured polymers // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology (Ed.: H.S. Nalwa). American Scientific Publishers, Los Angeles, USA. 2004. V. 7. P. 193–206.
30. Doluda V.Yu., Wårna J., Aho A., Bykov A. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52, Iss. 39. P. 14066–14080.
31. Sapunov V.N., Grigoryev M.Ye., Sulman E.M., Konyaeva M.B. et al. // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. P. 4073–4083.
32. Матвеева В.Г., Сапунов В.Н., Григорьев М.Е., Лебедева М.Б. и др. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55, № 6. С. 1–11.
33. Манаенков О.В., Филатова А.Е., Макеева О.Ю., Кислица О.В. и др. // Катализ в промышленности. 2014. № 2. С. 65–72.
34. Manaenkov O.V., Matveeva V.G., Sulman E.M., Filatova A.E. et al. // Top. Catal. 2014. V. 57, Iss. 7–10. P. 1476–1482.
35. Doluda V.Yu., Sulman E.M., Matveeva V.G., M.G. Sulman et al. // Top. Catal. 2013. V. 56, № 9–10. P. 688–695.
36. Doluda V.Yu., Tsvetkova I.B., Bykov A.V., Matveeva V.G. et al. // Green Process. Synth. 2013. V. 2, Iss. 1. P. 25–34.
37. Никошвили Л.Ж., Долуда В.Ю., Сульман Э.М. // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4, № 2. С. 95–99.

SELECTIVE HYDROGENATION OF LEVULINIC ACID USING RUTHENIUM-CONTAINING CATALYSTS ON THE BASIS OF HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE

I.I. Protsenko, A.O. Zaykovskaya, L.Zh. Nikoshvili, V.G. Matveeva,
E.M. Sulman

Tver State Technical University
Chemistry and Technology Department

This work is devoted to the investigation of the possibility of use of ruthenium-containing catalysts on the basis of polymeric matrix of hypercrosslinked polystyrene in hydrogenation of levulinic acid to gamma-valerolactone, which is semi-product of obtaining of components of liquid fuels. Catalyst 5%-Ru/HPS was shown to allow carrying out the hydrogenation of levulinic acid in aqueous medium with high yields of gamma-valerolactone (higher than 99%) and it can compete with traditional catalyst 5%-Ru/C. It is noteworthy that synthesized HPS-based catalyst has high activity, and thus the necessity of addition in reaction mixture of acidic co-catalysts is absent.

Key words: *gamma-valerolactone; levulinic acid; hypercrosslinked polystyrene; ruthenium.*

Об авторах:

ПРОЦЕНКО Игорь Игоревич – аспирант кафедры биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, e-mail: igorprocenko@inbox.ru

ЗАЙКОВСКАЯ Анна Олеговна – студент четвертого курса по направлению 19.03.01 Биотехнология, Химико-технологический факультет Тверского государственного технического университета, e-mail: Miss.Zaykovskaya@gmail.com

НИКОШВИЛИ Линда Жановна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, e-mail: nlinda@science.tver.ru

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна, – доктор химических наук, профессор кафедры биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, e-mail: matveeva@science.tver.ru

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловна – доктор химических наук, профессор кафедры биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, e-mail: sulman@online.tver.ru

УДК 665.632

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДА КОБАЛЬТА

К.В. Чалов¹, Ю.В. Луговой², Э.М. Сульман², Ю.Ю. Косивцов³

Тверской государственный технический университет

¹Кафедра технологии пластических масс

²Кафедра биотехнологии и химии

³Кафедра стандартизации сертификации и управления качеством

Проведено кинетическое исследование процесса пиролиза нефтесодержащих отходов в присутствии хлорида кобальта. Рассчитаны кинетические параметры Аррениуса каталитического и некаталитического процесса и составлены модели процессов.

Ключевые слова: термокаталитическая деструкция, нефтесодержащие отходы, пиролиз, хлорид кобальта.

Нефтесодержащие отходы могут образовываться на всех стадиях добычи, транспортировки и переработки нефти и занимают огромные площади под амбары и шламонакопители. Мировой объем добычи нефти увеличивается с каждым годом и к настоящему времени составляет около 49 миллиардов тонн в год. Доля РФ в общемировом объеме нефтедобычи составляет более 500 млн. тонн в год, причем количество образованных нефтесодержащих отходов может достигать 10% от общего объема добытой нефти. Существенные загрязнения окружающей среды происходят в результате разливов нефти, сброса сточных вод, сжигания или захоронения нефтяных отходов, что приводит к значительному ухудшению условий жизни [1; 2].

Методы переработки нефтесодержащих отходов, применяемые в промышленных масштабах, являются достаточно дорогостоящими и трудоемкими. Выбор метода переработки и обезвреживания нефтяных отходов в основном зависит от количества и природы содержащихся в них нефтепродуктов [3–6].

Методы переработки с получением газообразных и жидких топлив посредством термической переработки являются более выгодным с экономической точки зрения [3–5]. Кроме того, рациональное использование нефтяных отходов могло бы стать существенным шагом в создании ресурсосберегающей технологии на базе комплексного использования нефтяного сырья.

Каталитический пиролиз нефтешламов позволяет получать углеводороды, которые возможно использовать как топливо или как

сырье для химической промышленности [4–6]. По сравнению с другими методами термической переработки нефтешламов каталитический пиролиз имеет ряд преимуществ: относительно невысокие температуры проведения процесса (400 - 650 °C), низкую чувствительность к составу сырья и замкнутый цикл процесса переработки, что отвечает всем современным требованиям химического производства.

В предыдущей работе [7] было проведено исследование процесса пиролиза нефтесодержащих отходов в присутствии различных хлоридов металлов. На основании этого исследования были определены оптимальный катализатор CoCl_2 и его содержание, а также состав нефтяного отхода

Хлорид кобальта был взят в виде кристаллогидрата $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В качестве образца нефтесодержащих отходов использовался модельный нефтешлам, представляющий смесь кварцевого песка (фракция 0,1-0,4мм) и нефти Каспийского месторождения.

Исследование кинетики процесса пиролиза нефтешлама было проведено на термовесах TG 209 F1 (NETZSCH) с различной скоростью нагрева (1, 5, 10, 15 и 20°C). Для анализа были использованы образцы нефтесодержащих отходов с массовым содержанием нефтяной фракции 20% без катализатора и с добавлением CoCl_2 5% (масс.).

Условия анализа: нагрев образца от 30 до 600 °C со скоростью 1, 5, 10, 15 или 20 К/мин с последующей выдержкой 0.5 часа при температуре 600 °C. Анализы проводились в атмосфере аргона со скоростью газа 20 мл/мин.

Математическая обработка экспериментальных данных ТГА процесса пиролиза нефтешлама проводилась с использованием программного обеспечения «NETZSCH Thermokinetics 3.1» по модель-независимым методам Фридмана (дифференциальный метод) и Озавы-Флинна-Уолла (интегральный метод) [8], основанным на изоконверсионном принципе, когда скорость реакции $d\alpha/dt$ при определенной степени превращения α является функцией только температуры:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha), \quad (1)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации, R – газовая постоянная, T – температура.

Для определения кинетической модели процесса деструкции был использован метод нелинейной регрессии [9; 10]. Нелинейная регрессия позволяет выполнить прямое приближение к экспериментальным данным без преобразований, меняющих структуру ошибок.

Значение регрессии вычисляется методом Рунге-Кутты 5-ой степени с использованием встроенной формулы Принса-Дорманда (Prince-Dormand) для автоматической оптимизации количества

значащих цифр. Чтобы минимизировать отклонение и сумму их квадратов, использована улучшенная версия гибридной процедуры [11].

Статистическое сравнение различных моделей проводилось с использованием критерия Фишера, согласно которому должно выполняться условие $F_{\text{exp}} < F_{\text{crit}}$, где F_{exp} – критерий Фишера, F_{crit} – статистический квантиль.

Результаты и обсуждение

Процесс пиролиза нефтешлама представляет собой сложный процесс, который состоит из множества химических реакций, и изучение химизма единичных стадий является трудной задачей. В зависимости от химического состава нефтешлама, среды, наличия катализатора и температуры процесса будут протекать различные химические реакции разложения. Вследствие этого порядок реакции и кинетические параметры уравнения Аррениуса в данном случае являются условными характеристиками, отражающими сумму различных химических процессов и носят название кажущихся параметров.

По данным потери массы образцами нефтесодержащих отходов при разных скоростях нагрева построены графики функции $\frac{\log d\alpha}{dt} = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Согласно представленным графикам (рис. 1, а и 1, б), с увеличением степени превращения изменяется наклон линий, прямопропорциональных энергии активации, что может свидетельствовать о протекании многостадийного процесса пиролиза как некаталитического, так и в присутствии хлорида кобальта.

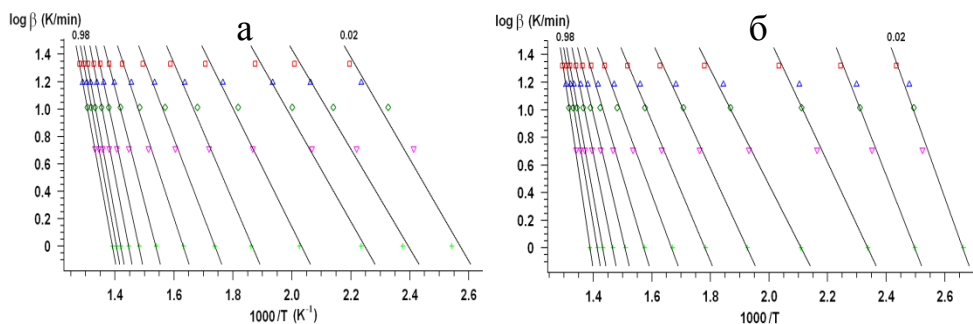


Рис. 1. Кривые скорости потери массы образцов в координатах $\log d\alpha/dt - 1000/T$, полученные с использованием метода Озавы-Флинна-Уолла: а – нефтешлам без катализатора; б – нефтешлам + CoCl_2 5%

В случае многостадийного процесса при помощи метода Фридмана может быть получена информация только для области начала процесса. На рис. 2, а и 2, б представлены графики зависимости логарифма скорости деструкции образцов от обратной температуры.

Линии, соединяющие экспериментальные точки, в области $0.02 \leq \alpha \leq 0.1$ имеют меньший угол наклона к оси абсцисс, чем линии изоконверсии, следовательно, начало деструкции может описываться диффузионно-контролируемой реакцией как в случае некаталитического, так и каталитического процесса.

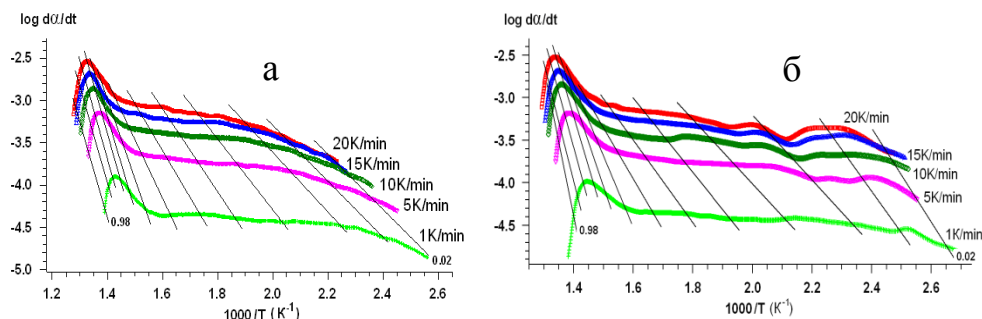


Рис. 2. Кривые скорости потери массы образцов в координатах $\log d\alpha/dt-1000/T$, полученные с использованием метода Фридмана: а – нефтешлам без катализатора; б – нефтешлам + CoCl_2 5%

На основе кривых изоконверсии (рис. 1 и 2) рассчитаны значения энергии активации и логарифма предэкспоненциального множителя по методу Фридмана и методу Озавы-Флинна-Уолла. Полученные значения кинетических параметров уравнения Аррениуса по двум методам имеют достаточно высокую сходимость. На рис. 3,а и 3,б представлены кинетические параметры некаталитического и каталитического пиролиза нефтесодержащих отходов. Согласно графикам, энергия активации процесса зависит от степени превращения α , что подтверждает предположение о многостадийном процессе.

Анализируя данные (рис. 3,а и 3,б), можно предположить, что процесс некаталитического пиролиза нефтесодержащих отходов протекает в две стадии, так как можно выделить минимум и максимум энергий активации при степенях конверсии 0.5 и 0.9 соответственно. В случае каталитического процесса пиролиз может протекать в три стадии. Это объясняется тем, что наблюдаются два минимума энергий активации при степенях конверсии 0.2 и 0.5 соответственно, а при степени превращения, близкой к 1.0, значение энергии активации существенно возрастает и принимает значение более 235 кДж/моль.

Для определения кинетических параметров каждой стадии по отдельности и модели процесса пиролиза нефтесодержащих отходов был использован метод нелинейной регрессии. С учетом данных изоконверсионных методов анализа был протестирован ряд кинетических моделей. Их статистическая обработка на основании критерия Фишера показала, что существует лишь одна кинетическая модель для описания процесса некаталитического и каталитического

пиролиза нефтешлама, удовлетворяющая условию $F_{\text{exp}} \leq F_{\text{crit}}$ с уровнем значимости 95%.

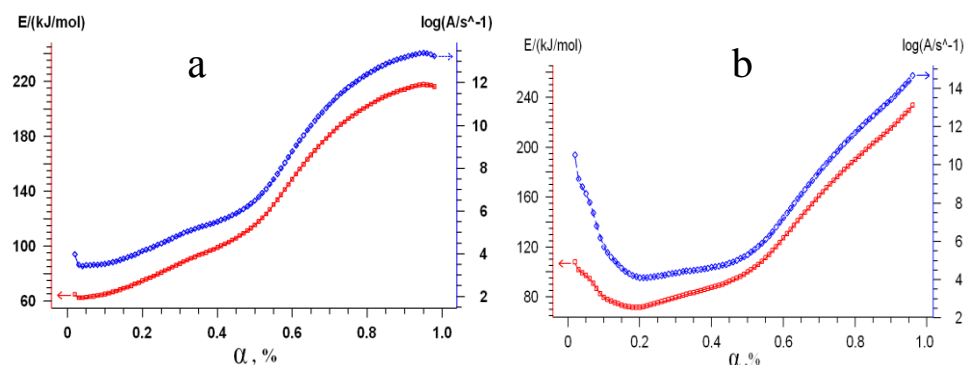


Рис. 3. Зависимость энергии активации и логарифма предэкспоненциального множителя от частичной потери массы образца, полученная с использованием метода Озавы-Флинна-Уолла: а – нефтешлам без катализатора; б – нефтешлам + CoCl_2 5%

Согласно полученным моделям, процесс некаталитического пиролиза состоит из трех стадий, а процесс каталитического пиролиза из четырех стадий. Рассчитанные кинетические параметры процесса представлены в табл. 1.

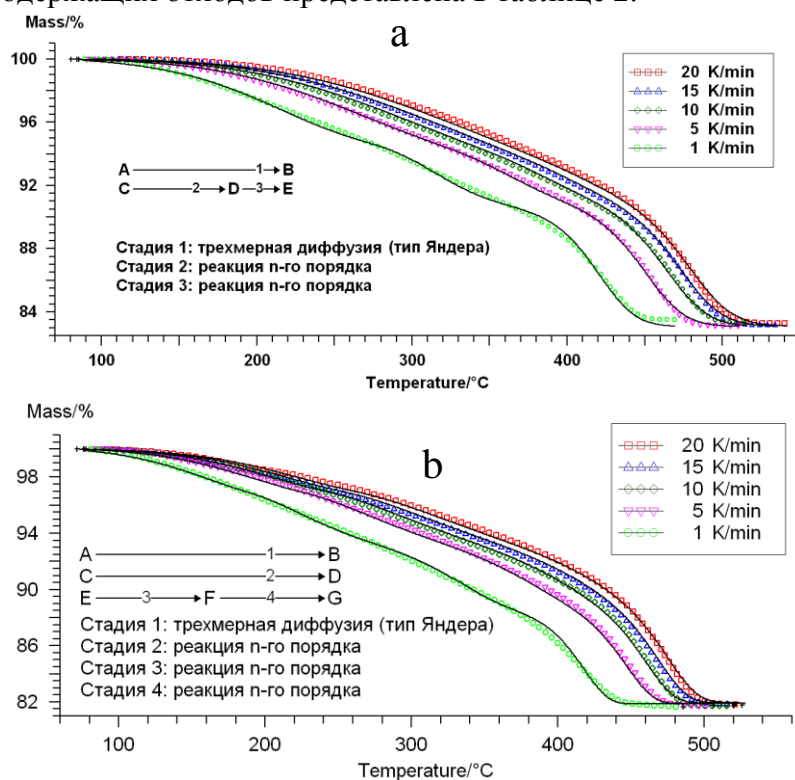
Таблица 1

Кинетические параметры каталитического и некаталитического процесса пиролиза нефтешлама (энергия активации (E), логарифм предэкспоненциального множителя ($\lg A$), порядок реакции (n) и вклад в общую потерю массы (F))

Параметр		Стадия 1	Стадия 2	Стадия 3	Стадия 4
E_a , кДж/мол	некатал.	-	72	105	219
	CoCl_2 5%	154	71	96	197
$\lg A$, с^{-1}	некатал.	-	3.46	5.89	13.46
	CoCl_2 5%	16.58	4.66	5.23	11.97
n	некатал.	-	-	1.4	1.36
	CoCl_2 5%	-	2.5	1.1	0.9
F , %	некатал.	-	0.28	0.39	0.33
	CoCl_2 5%	0.07	0.28	0.37	0.28

Необходимо отметить, что полученные кинетические модели носят формальный характер и на основании только анализа ТГ невозможно описать химизм процесса пиролиза нефтешлама.

Статистическая оценка полученных кинетических параметров процесса каталитического и некаталитического пиролиза нефтесодержащих отходов представлена в таблице 2.



Р и с . 4 – Кривые потери массы образцов нефтесодержащих отходов при разной скорости нагрева K/min: 1,5,10,15,20; а – нефтешлам без катализатора; б – нефтешлам + CoCl_2 5%. Line: computed; symbol: experimental

Согласно полученным данным (табл. 1), применение хлорида кобальта в процессе пиролиза нефтесодержащих отходов приводит к снижению кажущейся энергии активации процесса термодеструкции на двух последних стадиях примерно на 10 и 20 кДж/моль соответственно, а также к изменению порядка реакции, что может быть связано с катализом хлоридом кобальта процесса деструкции.

Таблица 2

Статистическая оценка кинетических параметров

Параметр	Значение	
	некатал.	CoCl ₂ 5%
Сумма наименьших квадратов (с учетом математического веса)	$2.71 \cdot 10^{-2}$	$3.95 \cdot 10^{-2}$
Коэффициент корреляции	0.999625	0.999561
Среднеквадратичное отклонение	$2.96 \cdot 10^{-3}$	$3.59 \cdot 10^{-3}$

Выводы

Использование катализатора CoCl₂ в процессе пиролиза нефтесодержащих отходов приводит к изменению механизма деструкции и снижению энергии активации процесса на 20–30 кДж/моль.

Список литературы

1. Курочкин А.К., Тамм Т. // Сфера нефтегаз. 2010. № 4. С. 72–81.
2. Булатов В.И. // Нефть и экология: научные приоритеты в изучении нефтегазового комплекса. Новосибирск: ГНТБ СО РАН, 2004. 155 с.
3. Мазлова Е.А., Мещеряков С.В. // Проблемы утилизации нефтешламов и способы их переработки. М.: Издательский дом «Ноосфера». 2001. 495 с.
4. Красногорская Н.Н., Магид А.Б., Трифонова Н. А. // Нефтегазовое дело. 2004. Т.2, № 1. С. 217–222.
5. Биккулов А.З., Нигматуллин Р.Г., Камалов А.К., Шолом В.Ю. Органические нефтяные отложения и их утилизация. Уфимск. гос. авиац. ун-т: Уфа. 1997. 180 с.
6. Жаров О.А., Кривошеин А. К., Смирнов С.В. // Современные Российские технологии. Эколайн: Ярославль, 2003. Т.2. 189 с.
7. Chalov K.V., Lugovoy Yu.V., Doluda V.Yu. et al // Chemical Engineering Journal. 2014. V. 238. P. 219–226
8. Budrugaac P. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2002. V. 68, № 1. P. 131–139.
9. Kaisersberger E., Opfermann J. // Thermochimica Acta. 1991. V. 187. P. 151–158.
10. Brown M. E., Maciejewski M., Vyazovkin S. et al. // Thermochimica Acta 2000. V. 355. № 1–2. P. 125–143.
11. Marquardt D. // Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics. 1963. V. 11. № 2. P. 431–441.

KINETIC INVESTIGATION OIL CONTAINING WASTE PYROLYSIS PROCESS IN PRESENCE OF COBALT CHLORIDE

K.V. Chalov, Yu.V. Lugovoy, E.M. Sulman, Yu.Yu. Kosivtsov

Tver State Technical University
Department of Biotechnology and Chemistry

Kinetic investigation oil-slime pyrolysis process in presence of cobalt chloride was investigated in this work. Kinetic parameters of Arrhenius and also mathematical models for catalytic and non-catalytic process were obtained.

Keywords: *catalytic thermal degradation, oil containing waste, pyrolysis, cobalt chloride.*

Об авторах:

ЧАЛОВ Кирилл Вячеславович – кандидат химических наук, доцент кафедры технологии полимерных материалов Тверского государственного технического университета, e-mail: tschalov_k@mail.ru

ЛУГОВОЙ Юрий Владимирович – кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета, e-mail: pn-just@yandex.ru

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловна – доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета, e-mail: sulman@online.tver.ru

КОСИВЦОВ Юрий Юрьевич – доктор химических наук, профессор кафедры стандартизации сертификации и управления качеством Тверского государственного технического университета, e-mail: kosivtsov@science.tver.ru

УДК 547.721, 544.47

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ МЕТАНОЛА В УГЛЕВОДОРОДЫ

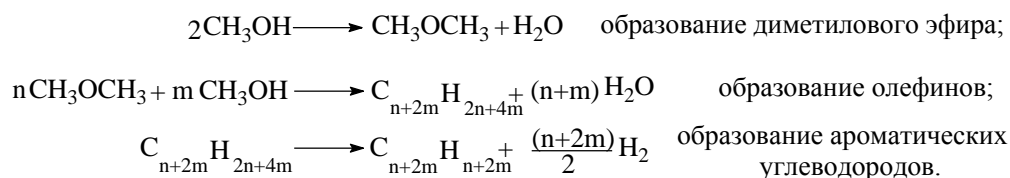
В.Ю. Долуда, М.Г. Сульман, В.Г. Матвеева,
Н.В. Лакина, А.В. Быков, Э.М. Сульман

Тверской государственный технический университет
Кафедра Биотехнологии и химии

Приводятся результаты исследования алюмосиликата H-ZSM-5 в качестве катализатора в процессе трансформации метанола в углеводороды. Показано влияние температуры, давления и скорости подачи метанола на образование различных продуктов реакции. Приведены результаты физико-химического исследования используемого образца H-ZSM-5 как до, так и после проведения процесса трансформации метанола в углеводороды методами низкотемпературной сорбции азота, Рентгенофотоэлектронной спектроскопии, хемосорбции аммиака.

Ключевые слова: алюмосиликат, H-ZSM-5, трансформация метанола в углеводороды, цеолит.

Повсеместное истощение запасов ископаемых топлив требует развития методов получения их синтетических аналогов. Современная химическая технология располагает двумя основными методами получения жидких углеводородов с использованием синтез-газа в качестве исходного сырья – синтез Фишера–Тропша [1], и получение углеводородов путем трансформации метанола [2], синтезированного в свою очередь конденсацией синтез-газа [3; 4]. Оба метода используются в промышленности для производства синтетического топлива [4]. Метанольный путь получения углеводородов включает несколько стадий: первая – это непосредственное превращение метанола в диметиловый эфир, вторая – трансформация смеси метанола и диметилового эфира в олефины и ароматические углеводороды [3] (рис. 1). В результате проведения процесса образуется равновесная смесь олефинов, ароматических углеводородов, воды и легких газов (CO, CO₂, CH₄).



Р и с . 1 . Схема химических превращений метанола в углеводороды

При этом использование алюмосиликатов в качестве катализаторов превращения метанола в углеводороды [3; 4], является наиболее перспективным в связи с их низкой стоимостью и достаточной селективностью к образованию углеводородов.

Методы и методики

Реактивы

В работе были использованы следующие реактивы и материалы: азот марки ч. (концентрация азота не менее 99 вес. %), метанол (ч.д.а, содержание метанола 99.95%), цеолит H-ZSM-5 (хч., содержание целевого компонента не менее 99.9%), NaOH (ч.д.а., содержание не мене 99.9%), NH_4NO_3 (х.ч., содержание не мене 99.9%).

Методика подготовки катализатора

Для перевода цеолита в H-форму 1г образца кальцинировался при 550 °С на протяжении 6 часов в атмосфере, после чего помещался в эксикатор для охлаждения. В дальнейшем образец обрабатывался раствором NH_4NO_3 с концентрацией 0.1 моль/л в течение четырех часов, после чего проводилась его отмывка водой, сушка при 105 °С и кальцинирование при температуре 550 °С.

Физико-химические исследования

Для определения количества кислотных центров, находящихся на поверхности синтезированных катализаторов были проведены эксперименты по изучению хемосорбции аммиака с использованием анализатора хемосорбции газов Chemosorb 4580. Для проведения анализа 0.1г катализатора помещался в кварцевую кювету и продувался гелием со скоростью 10 мл/мин в течение четырех часов при температуре 300 °С. Затем образец охлаждался до температуры 25°С, после чего производилась подача 15 импульсов (10 мл) реакционной смеси газов 10 об.% аммиака в гелии. Количество адсорбированного аммиака было рассчитано при помощи калибровочных кривых.

Расчет площади поверхности микро и мезопор катализатора до и после проведения процесса трансформации метанола производился с использованием модели t-графика, вычисленной на основании изотермы адсорбции азота. Изотерма адсорбции азота была построена волюмометрическим методом с помощью анализатора сорбции газов Beckmancoulter, для чего 0.1г образца катализатора помещался в кювету аппарата и продувался гелием в течение 30 минут для предварительной очистки поверхности катализатора. После этого в кювету с образцом подавался азот для проведения сорбции. Количество адсорбированного азота определялось по падению давления в аналитической кювете.

Определение соотношения Si/Al на поверхности катализатора проводилось методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии. РФЭ спектры были получены с помощью спектрометра ЭС 2403 М-Т. Для фотоэлектронного возбуждения использовалось характеристическое

MgK α излучение ($h\nu = 1253.6$ эВ). Мощность источника излучения 200 Вт. Был использован полусферический концентрический анализатор энергий с задерживающим потенциалом. Спектры записаны при давлении не хуже 10^{-8} Па с предварительно дегазированных в сверхвысоком вакууме образцов. Математическое моделирование пиков Si и Al проведено в соответствии с учетом параметров подуровней.

Методика проведения реакции трансформации метанола

Для проведения реакции была собрана установка, состоящая из трех трубчатых реакторов, первый из которых являлся подогревателем, второй – реактором синтеза диметилового эфира, а в третьем реакторе осуществлялась трансформация метанола в углеводороды. Нагреватель-смеситель предварительно заполнялся стеклянными шариками с диаметром 0.5–1 мм, реактор синтеза диметилового эфира – оксидом алюминия в количестве 0.5 г фракция 0.1–0.2 мм, а реактор трансформации метанола в углеводороды заполнялся изучаемым цеолитом. Система продувается азотом в течение одного часа для полного удаления кислорода, после чего в систему закачивается метанол со скоростью 5 г(мет)/(г(кат)*ч). В дальнейшем система постепенно разогревается до реакционной температуры. Отбор проб производился автоматически газовым хроматографом.

Методика анализа реакционной смеси

Газохроматографический анализ реакционной смеси осуществляли при помощи газового хроматографа Кристалл 2000 оснащенного насадочной колонкой длиной 3 м. Колонка заполнена сорбентом Hayesep Q80/100. В состав хроматографа входили обогреваемый кран для отбора газа, а также два последовательно подключенных детектора – катарометр и пламенно ионизационный детектор. Анализ проводился при градиенте температур 40–220°C со скоростью повышения температуры 10 град/мин.

Результаты и обсуждение

Исследование влияния температуры в интервале 270–370 °C на процесс трансформации метанола показало формирование смеси углеводородов, в состав которой входили фракция легких олефинов (пропилен, бутелен, изобутелен), ароматическая фракция (бензол, толуол, диметилбензол, триметилбензол), а также пары воды и легких балластных газов (CO₂, CO, CH₄). Увеличение температуры с 270 до 370°C способствует ускорению трансформации (рис. 2) как метанола, так и диметилового эфира в углеводороды, при этом наблюдается значительное увеличение содержания ароматических углеводородов при температуре более 330 °C.

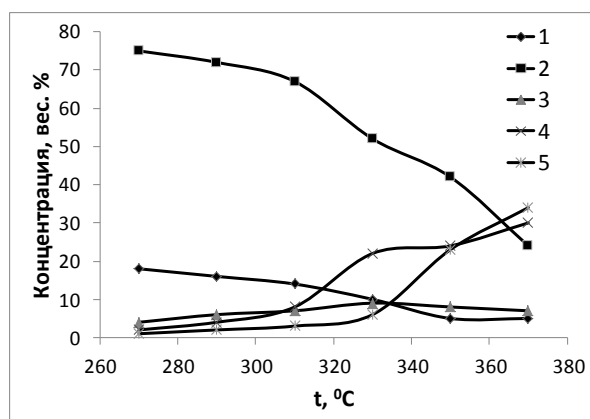


Рис. 2. Влияние температуры на состав образующейся парогазовой смеси (1 – CH_3OH , 2 – CH_3OCH_3 , 3 – CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O , 4 – C_3H_6 , C_4H_8 , 5 – C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$). Условия проведения процесса трансформации метанола: скорость подачи метанола 5 г(мет)/(г(кат)*ч), общее давление в системе 20 атм

Увеличение общего давления в системе с 5 до 30 атм способствует увеличению содержания ароматических углеводородов (рис.3). При этом при общем давлении в системе 5 атм содержание ароматических углеводородов не превышает 3 вес. %, а содержание легких олефинов составляет 36%.

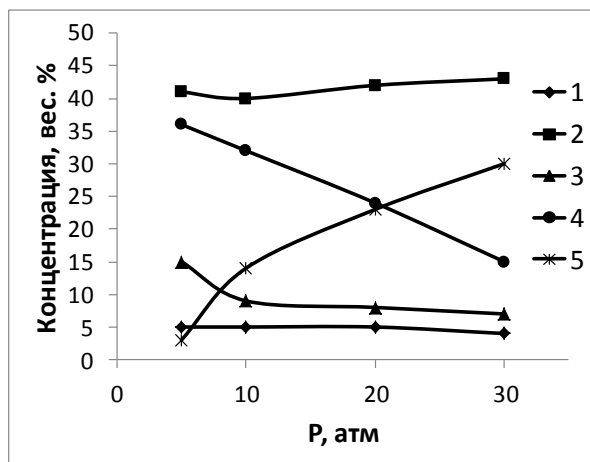


Рис. 3. Влияние давления на состав образующейся парогазовой смеси (1 – CH_3OH , 2 – CH_3OCH_3 , 3 – CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O , 4 – C_3H_6 , C_4H_8 , 5 – C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$). Условия проведения процесса трансформации метанола: скорость подачи метанола 5 г(мет)/(г(кат)*ч), температура проведения процесса 350 °C

При повышении общего давления в системе до 30 атм происходит значительное повышение концентрации ароматических углеводородов до 30 вес. % и уменьшение содержания олефинов.

Исследование влияния скорости подачи метанола (рис. 4) на состав образующейся парогазовой смеси показывает значительное уменьшение содержания ароматических соединений при увеличении скорости подачи метанола с 0.5 до 10 г(Ме)/(г(Кат)*ч).

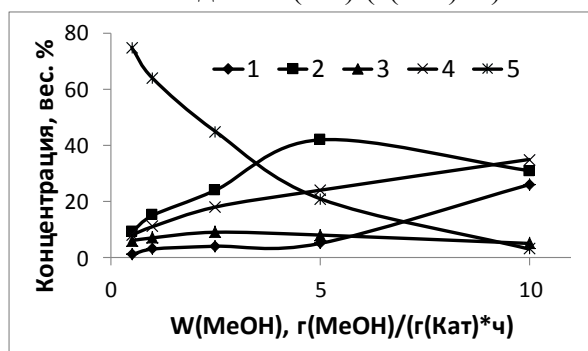


Рис. 4. Влияние скорости подачи метанола на состав образующейся парогазовой смеси (1 – CH₃OH, 2 – CH₃OCH₃, 3 – CH₄, CO, CO₂, H₂, H₂O, 4 – C₃H₆, C₄H₈, 5 – C₆H₆, C₆H₅CH₃, C₆H₄(CH₃)₂, C₆H₃(CH₃)₃). Условия проведения процесса трансформации метанола: общее давление в системе 20 атм, температура проведения процесса 350 °С

Увеличение начальной скорости подачи метанола также приводит к увеличению содержания метанола и диметилового эфира в составе образующейся парогазовой смеси.

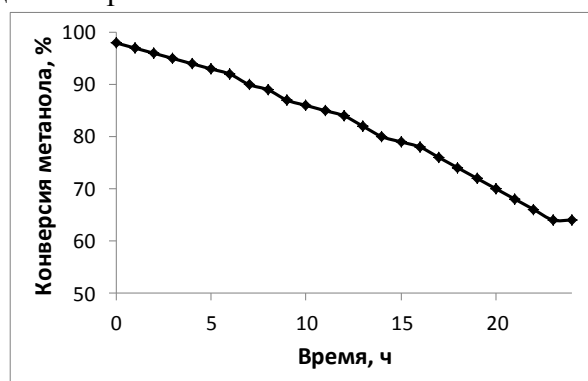


Рис. 5. Исследование влияния времени проведения процесса трансформации метанола на конверсию метанола. Условия проведения процесса трансформации метанола: общее давление в системе 20 атм, температура проведения процесса 350 °С, скорость подачи метанола 1 г(мет)/(г(кат)*ч)

Исследование влияния времени проведения процесса трансформации метанола на начальную конверсию метанола (рис. 5)

показало уменьшение активности катализатора, что является результатом адсорбции углерода на поверхности катализатора.

Физико-химические исследования исходного образца H-ZSM-5 (таблица) и образца катализатора после проведения процесса трансформации метанола показывают значительное уменьшение количества мезо и микропор, а также уменьшение количества кислотных центров и соотношения Si/Al в процессе трансформации метанола.

Физико-химические характеристики образцов исходного H-ZSM-5 и H-ZSM-5 после проведения процесса трансформации метанола

Образец	Si/Al ^a	$S_{\text{кисл}}^b$, ммоль/г	$S^b_{\text{мезопор}}$, м ² /г	$S^b_{\text{микропор}}$, м ² /г
H-ZSM-5	57	0.41	154	170
H-ZSM-5 ^г	37	0.27	100	66

а - по данным РФЭ спектроскопии, б – определено по результатам хемосорбции аммиака, в – определено по результатам исследования сорбции азота, г – катализатор после проведения процесса трансформации метанола.

Выводы

Синтез углеводородов с использованием метанола в качестве исходного вещества является сложным каталитическим процессом, сопровождающимся формированием углеводородов ароматического ряда, легких олефинов, воды и балластных газов. Используемый для проведения процесса цеолит H-ZSM-5 характеризуется высокой конверсией метанола в углеводороды, однако подвержен существенной дезактивации, связанной с формированием углерода на поверхности катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

1. Киргина М.В., Левашова А.И., Попок Е.В., Чеканцев Н.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. №. 11. С. 57–59.
2. Писаренко В.Н., Писаренко Е.В., Саркисов П.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. №. 1. С. 111–113.
3. Li J., Wang Y, Jia W., Xi Z., Chen H., Zhu Z., Hu Z., // Journal of Energy Chemistry, 2014. V. 23, № 6. P. 771–780.
4. Galadima A., Muraza O. // Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015. V. 25, P. 303–316.

CATALYTIC METHNOL TRANSFORMATION TO HYDROCARBONS

V.Yu. Doluda, M.G. Sulman, V.G. Matveeva, N.V. Lakina,
A.V. Bykov, E.M. Sulman

Tver State Technical University
Department of Biotechnology and Chemistry

The article contains results of H-ZSM-5 zeolite application as a catalysts for methanol transformation to hydrocarbons. The influence of reaction temperature, system pressure, methanol feed rate on reaction products formation is discussed. The results of physicochemical characterization of initial and used H-ZSM-5 by liquid nitrogen physisorption, X-ray photoelectron spectroscopy and ammonium chemisorption are presented.

Keywords: *alumosilicates, H-ZSM-5, methanol transformation to hydrocarbons, zeolite*

Об авторах:

ДОЛУДА Валентин Юрьевич – кандидат химических наук, доцент, кафедра биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, doludav@yandex.ru, science@science.tver.ru

СУЛЬМАН Михаил Геннадиевич – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой, кафедра стандартизации сертификации и управления качеством, Тверской государственный технический университет, science@science.tver.ru

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор, кафедра биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, science@science.tver.ru

ЛАКИНА Наталья Валерьевна - кандидат химических наук, доцент, кафедра биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, science@science.tver.ru

БЫКОВ Алексей Владимирович – кандидат химических наук, доцент, кафедра биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, science@science.tver.ru

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловна – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, sulman@science.tver.ru

УДК 544.473:661.728

КОНВЕРСИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ГЛИКОЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАГНИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

О.В. Манаенков¹, Л.М. Бронштейн², П.В. Сеницына¹,
В.Г. Матвеева¹, О.В. Кислица¹, Е.А. Раткевич¹, Е.С. Морозова¹

¹Тверской государственный технический университет

Кафедра биотехнологии и химии

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва, группа синтеза полимеров (ГСП)

Изучен процесс гидрогенолиза целлюлозы до низших полиолов (этилен- и пропиленгликоля) в субкритической воде в присутствии Ru-содержащих магнитноотделяемых катализаторов на основе магнитных наночастиц (МНЧ) Fe_3O_4 .

Ключевые слова: целлюлоза, гидрогенолиз, этиленгликоль, пропиленгликоль, магнитные катализаторы.

В настоящее время всё большее внимание в научной и промышленной областях уделяется работам, направленным на разработку эффективных методов конверсии растительной биомассы в сырьё для химической и топливной промышленности, в частности в этилен- и пропиленгликоль (ЭГ и ПГ) [1]. Данные диолы являются важным сырьём и широко используются в производстве лекарственных препаратов, жидкого топлива, эмульгаторов, ПАВ, антифризов, смазочных материалов и растворителей, а также для синтеза полиэфирных волокон и смол, например поли(этилентерефталата) и поли(этиленнафталата). ПГ также используется для синтеза молочной кислоты, которая широко применяется в производстве биоразлагаемых полимеров (полилактонов) [1–3]. Следует отметить, что в настоящее время поставки ПГ в России более чем на 99 % обеспечиваются импортом (основной поставщик – Германия). Поскольку современное производство этих гликолей основано на использовании невозобновляемого нефтяного сырья и не отличается экологической чистотой, большое внимание в научном мире уделяется разработке новых эффективных и экологически чистых способов получения ПГ и ЭГ из растительной биомассы, запасы которой возобновляемы и достаточно велики, чтобы полностью покрыть потребности современной химической и топливной промышленности в этих веществах [4; 5].

С этой точки зрения целлюлоза оценивается как один из перспективных видов возобновляемых ресурсов. Вследствие наличия в

составе целлюлозы большого количества гидроксильных групп наиболее «удобным» способом её конверсии является процесс гидрогенолиза до образования низших полиолов (рис. 1) [6].

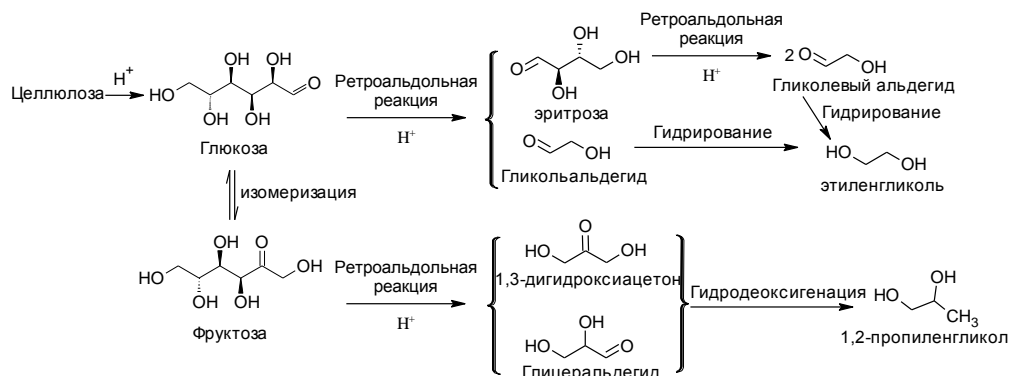


Рис. 1. Схема конверсии целлюлозы в этилен- и пропиленгликоль

Как показывают результаты наших предыдущих исследований [7–9], наиболее активными в процессе гидролитического гидрирования и гидрогенолиза целлюлозы являются Ru-содержащие гетерогенные каталитические системы. При этом вопрос оптимального носителя активной фазы для такого рода процессов, протекающих в гидротермальных условиях, пока открыт.

Новые возможности открывает использование магнитноотделяемых катализаторов на основе магнитных наночастиц (МНЧ) [10]. МНЧ подвергаются функционализации и служат подложкой для формирования каталитических комплексов. Подобные МНЧ обладают уникальными каталитическими свойствами за счёт большой площади поверхности и, как следствие, увеличенного числа активных центров [11; 12]. За счёт лёгкого отделения от реакционной массы посредством внешнего магнитного поля катализаторы на основе МНЧ имеют важное преимущество.

Ru-содержащие магнитноотделяемые катализаторы на основе МНЧ Fe_3O_4 были с успехом использованы в процессе окисления левоулиновой кислоты до янтарной кислоты [13]. Авторы отмечают, что данный катализатор обладает высокой активностью, селективностью и легко отделяется от реакционной среды внешним магнитным полем. За счёт своих каталитических свойств данный катализатор позволяет проводить окисление левоулиновой кислоты в мягких условиях, без использования оснований и органических растворителей, что, в свою

очередь, делает процесс экологически безопасным. В работе [14] катализатор 5 % Ru/МНЧ был использован, в частности, для гидролиза целлюлозы. Было показано, что катализатор демонстрирует хорошую активность и высокую селективность по глюкозе. В процессе не использовались минеральные кислоты. Авторы акцентируют внимание на том, что данный катализатор оказался стабильным в гидротермальных условиях, легко извлекается и регенерируется.

Цель данной работы – исследование процесса гидрогенолиза целлюлозы в среде субкритической воды в присутствии Ru-содержащего катализатора на основе магнитных наночастиц оксида железа – 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂, подбор оптимальных условий процесса, обеспечивающих максимальный выход гликолей – этилен- и пропиленгликоля.

Экспериментальная часть

Для приготовления катализатора 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ ацетилацетонат рутения, растворенный в тетрагидрофуране (ТГФ), смешивали с МНЧ Fe₃O₄-SiO₂. Смесь нагревали в трубчатой печи в атмосфере аргона при температуре 300 °С и охлаждали до комнатной температуры. Восстанавливали катализатор в атмосфере газообразного водорода в течение 2 часов при температуре 300 °С.

В работе использовали микрокристаллическую целлюлозу с размерами частиц менее 45 мкм (степень кристалличности 75 – 80 %, влажность ~ 2 %).

Эксперименты проводили в стальном реакторе высокого давления PARR 4843 объемом 50 см³ (рис. 2). В реактор загружали микрокристаллическую целлюлозу, катализатор и дистиллированную воду. Реактор продували водородом под давлением, после чего включали нагрев и перемешивание ≈ 100 об/мин для предотвращения образования локальных зон перегрева и насыщения поверхности катализатора водородом. После достижения рабочей температуры (205 – 260 °С) обороты мешалки повышали до 600 об/мин. Этот момент служил началом отсчёта времени эксперимента.

Анализ жидкой фазы проводился с помощью высокоэффективного жидкостного хроматографа UltiMate 3000 (Dionex, США), оснащенного рефрактометрическим детектором. На основе полученных результатов анализа рассчитывалось значение селективности по продуктам – как отношение массы образованного продукта к массе вступившей в реакцию целлюлозы.

Конверсия целлюлозы (X) рассчитывалась по формуле:

$$X = (1 - m/m_0) \cdot 100\% \quad , \quad (1)$$

где m – масса негидролизованной целлюлозы (г); m_0 – начальная масса целлюлозы (г). Отделение катализатора от реакционной смеси после экспериментов осуществляли с помощью внешнего магнитного поля, создаваемого неодимовым магнитом прямоугольной формы. На рис. 3 представлена фотография катализатора после отделения. Характерной является ориентация МНЧ при осаждении по силовым линиям магнитного поля.

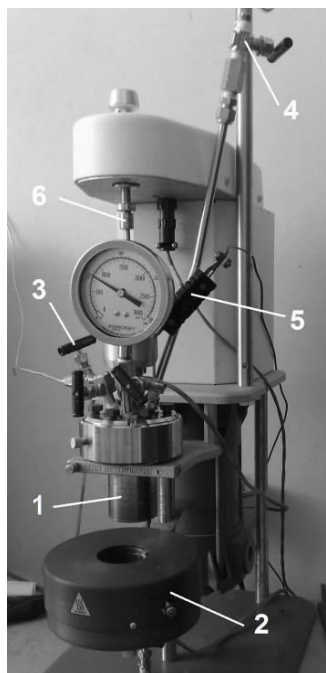


Рис. 2. Реактор PARR 4843 (Parr Instrument, США): 1 – металлическая колба; 2 – электронагреватель; 3 – вентиль для подвода водорода; 4 – вентиль сброса водорода; 5 – термопара; 6 – мешалка



Рис. 3. Катализатор 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ после отделения от реакционной смеси внешним магнитным полем

Результаты и обсуждение

Основными продуктами гидрогенолиза целлюлозы являются этилен- и пропиленгликоль. Кроме того, в небольших количествах в жидкой фазе присутствуют сорбитол, маннитол, 1,4-сорбитан, ксилитол,

эритритол, глицерол, гексан-1,2,5,6-тетрол и ряд других трудноидентифицируемых продуктов гидрогенолиза.

В ходе работы было исследовано влияние температуры на процесс гидрогенолиза целлюлозы. Эксперименты проводились в диапазоне от 205 до 260 °С с шагом в 5 °С. На рис. 4 приведена зависимость селективности по гликолям от температуры процесса.

Было показано, что максимальное значение селективности по гликолям (ЭГ – 12 %, ПГ – 22 %) наблюдается при 255 °С. На участке 235 – 245 °С отмечается её достаточное резкое возрастание, связанное с интенсивным гидролизом целлюлозы и гидрогенолизом глюкозы, а также образующихся при её гидрировании высших полиолов. Этот факт, в свою очередь, связан со свойствами субкритической воды в данном диапазоне температур. В частности, при 245 °С pK_w воды имеет минимальное значение (11,2) и соответственно концентрация участвующих в реакции гидролиза ионов H_3O^+ максимальна – примерно в 25 раз выше, чем в воде при нормальных условиях. Такая вода является прекрасной средой для проведения кислотных и основнокатализируемых реакций. Дальнейшее увеличение температуры приводит к снижению селективности по ПГ вследствие его гидрогенолиза с образованием, в том числе, этилового спирта и метана. Селективность по ЭГ с ростом температуры увеличивается на десятки доли процента. Конверсия целлюлозы (рис. 5) с увеличением температуры растёт линейно и при 240 °С достигает 100 %.

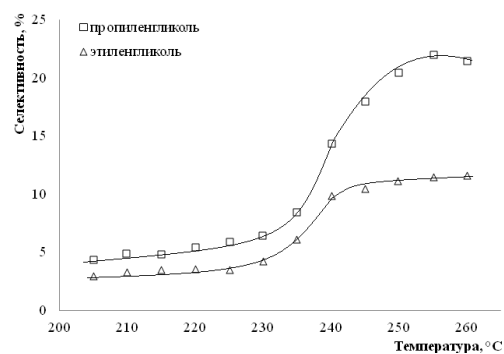


Рис. 4. Зависимость селективности по ЭГ и ПГ от температуры процесса (60 бар H_2 , 60 мин, 600 об/мин, 30 мл H_2O , 0,1167 ммоль рутения в составе катализатора 5 % $Ru-Fe_3O_4-SiO_2$ на 1 г целлюлозы)

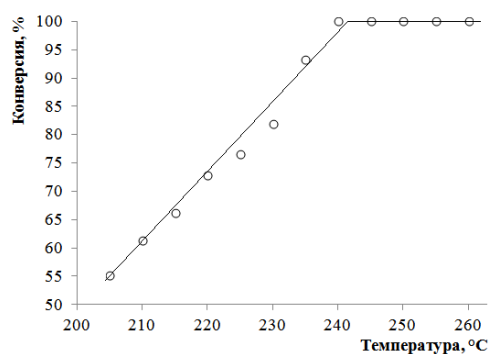


Рис. 5. Зависимость конверсии целлюлозы от температуры

Исследование влияния на процесс гидрогенолиза целлюлозы парциального давления водорода в диапазоне от 40 до 100 бар показало, что оптимальным следует признать значение 60 бар (рис. 6). При давлениях < 50 бар образуются окрашенные в бурый цвет растворы, содержащие продукты температурной деструкции глюкозы, которая не успевает в этих условиях полностью гидрироваться до сорбитола. Начиная от 60 бар селективность по гликолям незначительно, но уменьшается, что особенно характерно для пропиленгликоля. Вызывает интерес наличие минимума в области давлений от 80 до 90 бар, связанное, по всей видимости, с процессами адсорбции-десорбции молекул водорода на поверхности активной фазы катализатора: при определённых давлениях адсорбированный на поверхности водород может препятствовать доступу к активным центрам молекулам субстрата.

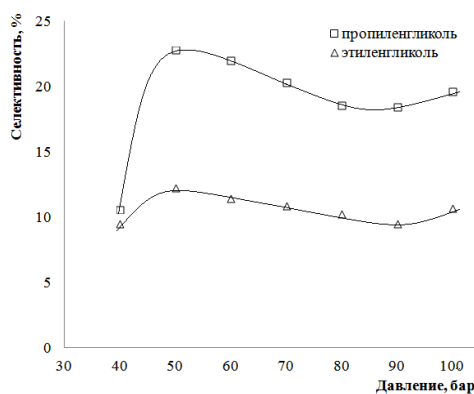


Рис. 6. Зависимость селективности по ЭГ и ПГ от парциального давления водорода (255 °С, 60 мин, 600 об/мин, 30 мл H_2O , 0,1167 ммоль рутения в составе катализатора 5 % Ru- Fe_3O_4 - SiO_2 на 1 г целлюлозы)

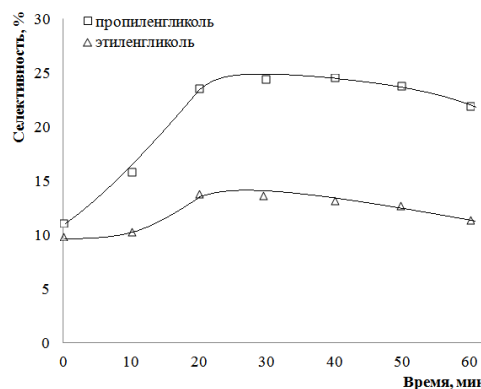


Рис. 7. Зависимость селективности по ЭГ и ПГ от времени процесса (255 °С, 60 бар H_2 , 600 об/мин, 30 мл H_2O , 0,1167 ммоль рутения в составе катализатора 5 % Ru- Fe_3O_4 - SiO_2 на 1 г целлюлозы)

Исследование влияния времени процесса показало, что уже к 20 минуте значения селективности по ЭГ и ПГ достигают 13 % и 23,5 % соответственно (рис. 7). Однако данное время нельзя признать оптимальным, поскольку в жидкой фазе к данному моменту ещё содержится сравнительно большое количество гекса- и пентаолов, что ухудшает качество конечного продукта. С этой точки зрения оптимальная длительность процесса — 50 минут. За это время

содержание посторонних продуктов снижается до уровня следовых количеств.

Конверсия целлюлозы с течением времени закономерно растёт и к 20 минуте достигает 100 %. К началу эксперимента (ко времени достижения рабочей температуры – 245 °С) конверсия составила 80 %.

С целью оптимизации условий процесса гидрогенолиза целлюлозы и повышения значений селективности по гликолям было исследовано влияние соотношения Ru/целлюлоза (ммоль/г). Было показано, что оптимальным является соотношение 0.1167 ммоль рутения в составе катализатора на 1 г целлюлозы. Значения, большие или меньшие указанного, приводят к заметному снижению селективности.

Таким образом, в результате проведённого исследования были подобраны оптимальные условия гидрогенолиза целлюлозы до низших полиолов в среде субкритической воды в присутствии магнитного катализатора 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂: температура 255 °С, парциальное давление водорода 60 бар, время процесса 50 минут, число оборотов пропеллерной мешалки 600 об/мин, 30 мл H₂O, 0,1167 ммоль рутения в составе катализатора 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ на 1 г целлюлозы. При этом селективность по ЭГ и ПГ составляет 13 и 23 % соответственно. Конверсия целлюлозы достигает 100 %.

В ходе исследования была показана также принципиальная возможность и перспективность использования магнитноотделяемых катализаторов в процессах переработки целлюлозной биомассы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований в рамках проекта 15-08-00455 А.

Список литературы

- 1 Ma J., Yu W., Wang M., Jia X. et all // Chinese Journal of Catalysis. 2013. V. 34. P. 492–507.
- 2 Yue H., Zhao Y., Ma X., Gong J. // Chemical Society Reviews. 2012. V. 11, № 41. P. 4218–4244.
- 3 Sun J., Liu H. // Green Chemistry. 2011. V. 13, № 1. P. 135–142.
- 4 Huber G.W., Iborra S., Corma A. // Chem. Rev. 2006. V. 106. P. 4044–4098.
- 5 Murzin D., Simakova I. // Catalysis in Industry. 2011. V. 3. P. 8–40.
- 6 Li C., Zheng M., Wang A., Zhang T. // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. P. 6383–6390.

- 7 Макеева О.Ю., Манаенков О.В., Филатова А.Е., Сульман М.Г. и др. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2013. № 15. С. 152–161.
- 8 Manaenkov O.V., Matveeva V.G., Sulman E.M., Filatova A.E. et all // Topics in Catalysis. 2014. V. 57, № 17-20. P. 1476–1482.
- 9 Манаенков О.В., Кислица О.В., Филатова А.Е., Долуда В.Ю. и др. // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2015. Т. 10, № 3. С. 16–25.
- 10 Bronstein L.M., Shifrina Z.B. // Chem. Rev. 2011. V. 111. P. 5301–5344.
- 11 Catalysis and electrocatalysis at nanoparticle surfaces. Wieckowski A., Savinova E.R., Vayenas C.G., Dekker M. // Inc.: New York. N. Y. 2003. 970 p.
- 12 Schmid G. Nanoparticles: From Theory to Application. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.: Weinheim. 2004. 434 p.
- 13 Podolean I., Kuncser V., Gheorghe N., Macovei D. et all // Green Chem. 2013. V. 15. P. 3077–3080.
- 14 Podolean I., Negoii A., Candu N., Tudorache M. Et all // Topics in Catalysis. 2014. V. 57, № 17-20. P. 1463–1469.

CONVERSION OF CELLULOSE TO GLYCOLS USING MAGNETIC CATALYST

**O.V. Manaenkov¹, L.M. Bronstein², P.V. Sinitzyna¹, V.G. Matveeva¹,
O.V. Kislitza¹, E.A. Ratkevich¹, E.S. Morozova¹**

¹Tver State Technical University

Department of Biotechnology and Chemistry

² A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds
of Russian Academy of Sciences

Team for Polymer Synthesis (TPS)

In this paper the process of the cellulose hydrogenolysis into lower polyols (ethylene and propylene glycol) in subcritical water with the presence of Ru-containing catalysts based on magnetic nanoparticles (MNPs) Fe₃O₄ was investigated.

Keywords: cellulose, hydrogenolysis, ethylene glycol, propylene glycol, magnetic catalysts.

Об авторах:

МАНАЕНКОВ Олег Викторович – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета, e-mail: ovman@yandex.ru

БРОНШТЕЙН Людмила Михайловна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник группы синтеза полимеров ИНЭОС РАН, e-mail: sulman@online.tver.ru

СИНИЦЫНА Полина Владимировна – студентка магистратуры кафедры биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета, e-mail: polinkasinicina@mail.ru

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета, e-mail: valen-matveeva@yandex.ru

КИСЛИЦА Ольга Витальевна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета, e-mail: kislitza@yandex.ru

РАТКЕВИЧ Екатерина Алексеевна – аспирант кафедры биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета, e-mail: soloha26@yandex.ru

МОРОЗОВА Екатерина Сергеевна – студентка магистратуры кафедры биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета, e-mail: katrrin94@gmail.com

УДК 665.6-404

ФОРМАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ОПТИМИЗАЦИЯ БИОКАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА СВОБОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ В ПРОЦЕССЕ БИОКОНВЕРСИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

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

Тверской государственный технический университет
Кафедра стандартизации, сертификации и управления качеством

Рассмотрены формально-кинетический анализ и оптимизация биокаталитического синтеза свободных аминокислот в процессе биоконверсии органического сырья.

Ключевые слова: *формально-кинетический анализ, оптимизация биокаталитического синтеза, синтез свободных аминокислот, биоконверсия.*

Биоконверсия является наиболее перспективным способом переработки органических отходов различной природы. Одним из технологических вариантов биоконверсии является твердофазная ферментация, которая происходит в регулируемых условиях биореактора. Твердофазная ферментация наряду с другими методами современной биотехнологии может быть использована для биоконверсии коммунальных отходов и отходов пищевой промышленности [1]. Примером практического использования твердофазной ферментации с целью биоконверсии пищевых отходов является их переработка в компост многоцелевого назначения [2].

Получение компоста многоцелевого назначения с помощью метода твердофазной ферментации представляет сложный динамический микробиальный процесс. Твердофазная ферментация обеспечивает жизнедеятельность различных систематических групп микроорганизмов: бактерий, грибов и актиномицетов [3]. Все они обладают выраженной способностью к целлюлозоразрушению, среди которых, благодаря наличию мощной мультиферментной системы, необходимой для гидролиза целлюлозы, выделяются грибы, на продуктах жизнедеятельности которых активно развиваются бактерии и актиномицеты [4].

С химической точки зрения процесс биоконверсии представляет собой совокупность большого количества биохимических реакций, протекающих внутри микробных клеток под действием определенных ферментных систем. В связи с этим построение кинетических моделей образования продуктов ферментации в исследуемой системе и

раскрытие механизмов конкретных химических реакций сопряжено с известными трудностями. Описание процесса накопления свободных аминокислот в смеси осложняется также тем, что речь идет об образовании целой группы продуктов, каждый из которых формируется в результате протекания некоторой последовательности химических превращений [5]. Тем не менее имеются все основания предполагать, что накопление аминокислот подчиняется обычным закономерностям химической кинетики, так как для неэлементарных реакций всегда может быть обнаружена лимитирующая стадия, определяющая скорость протекания исследуемого процесса [6].

Таким образом, процесс образования свободных аминокислот в ходе биоконверсии может быть описан при помощи аппарата формальной кинетики с нахождением числовых значений параметров уравнений математического описания [7]. Особый интерес представляет исследование закономерностей изменения указанных параметров под влиянием стимуляторов процесса биоферментации.

Для определения закономерностей накопления свободных аминокислот в опытах с добавлением в исходную смесь аскорбинатов различных металлов и в контрольном эксперименте без использования стимуляторов была решена обратная задача химической кинетики с нахождением значений кинетических параметров. При этом в качестве математического описания было использовано степенное уравнение, сходное с классическим уравнением формальной кинетики дробного порядка:

$$\frac{d[P]}{dt} = k \times [S]^n, \quad (1)$$

где $[P]$ – концентрация свободных аминокислот в массовых процентах;

t – время от начала протекания процесса инкубации, ч;

k – константа скорости реакции образования свободных аминокислот, $1/\text{ч}$;

$[S]$ – концентрация субстрата в массовых процентах;

n – порядок реакции.

Логарифмирование уравнения (1) позволяет прийти к соотношению, с помощью которого легко могут быть определены значения кинетических параметров (константы скорости и порядка реакции):

$$\ln \frac{d[P]}{dt} = n \times \ln[S] + \ln k. \quad (2)$$

Проведенный анализ показал, что для всех экспериментальных данных достигается высокая степень линеаризации, которая

свидетельствует о справедливости выбранного соотношения. В табл. 1 представлены результаты определения кинетических параметров процесса образования свободных аминокислот при внесении в исходную смесь исследуемых солей аскорбиновой кислоты в концентрации 0.045 %.

Приведенные данные показывают, что определяемые кинетические параметры процесса обнаруживают высокую чувствительность к природе применяемого биостимулятора. Видна некоторая тенденция, в соответствии с которой порядок реакции снижается при добавлении высокоэффективных аскорбинатов и, напротив, увеличивается при внесении биостимуляторов, незначительно интенсифицирующих процесс накопления свободных аминокислот. Вероятнее всего, подобный феномен связан с процессом активизации различных ферментных систем микробных клеток под действием катионов металлов, входящих в состав применяемых солей аскорбиновой кислоты.

Таблица 1

Кинетические параметры процесса
при добавлении оптимальных количеств биостимуляторов

Вносимый аскорбинат	Порядок реакции	Константа скорости, 1/час
Аскорбинат Со	0.9	0.013
Аскорбинат Na	1.8	0.009
Аскорбинат К	2.1	0.010
Аскорбинат Са	1.8	0.019
Аскорбинат Zn	0.9	0.040
Аскорбинат Fe	0.2	0.047
Без аскорбинатов	1.4	0.007

Влияние концентрации вносимого биостимулятора на определяемые кинетические параметры рассмотрено на примере результатов экспериментов с применением аскорбината железа, данные о значениях порядка реакции и константы скорости при использовании которого представлены в табл. 2.

Из данных таблицы видно, что константа скорости и порядок реакции достаточно сильно изменяются при повышении или понижении

концентрации биостимулятора от оптимального значения. При использовании оптимального количества аскорбината происходит значительное уменьшение значения порядка реакции, то есть в этом случае скорость образования аминокислот в соответствии с уравнением (1) слабее всего зависит от содержания субстрата в процессе биоконверсии.

Таблица 2

Кинетические параметры процесса
при варьировании концентрации аскорбината железа

Концентрация аскорбината, %	Порядок реакции	Константа скорости, 1/час
0.025	1.8	0.015
0.030	0.9	0.034
0.045	0.2	0.047
0.055	1.0	0.030
0.070	1.3	0.020
0.090	2.1	0.012

Такой эффект может быть обусловлен различной степенью активизации внутриклеточных ферментов в условиях изменения содержания катионов железа. Механизм подобной активизации вероятнее всего неоднозначен. Можно предположить, например, что катионы этого металла входят в состав ферментных систем, участвующих в процессах образования свободных аминокислот, выступая в качестве коферментов.

Итак, решение обратной задачи химической кинетики позволило выявить закономерности изменения кинетических параметров процесса образования аминокислот в ходе биоконверсии в условиях его интенсификации с применением солей аскорбиновой кислоты различных металлов. Проведенные исследования показывают, что существует тенденция снижения порядка реакции при использовании более эффективных биостимуляторов в концентрациях, оптимальных для максимального накопления свободных аминокислот в смеси.

Вместе с тем обнаружено, что внесение аскорбинатов, которые менее значительно интенсифицируют процесс, приводит к повышению порядка реакции по сравнению со значением, достигаемым без использования стимуляторов. Аналогичный эффект наблюдается и при использовании аскорбинатов цинка и железа в концентрациях,

отличающихся от оптимальных. Однако следует отметить, что в указанных условиях выход свободных аминокислот существенно выше, чем в случае без применения аскорбинатов. Вероятнее всего, это связано с отсутствием периода индукции на кинетических кривых роста микробных популяций, которое всегда наблюдается при использовании биостимуляторов.

Анализ полученных в ходе кинетического моделирования результатов позволяет сделать важный вывод о сложности и множественности механизмов образования свободных аминокислот в ходе исследуемого процесса биоферментации.

В целях определения механизма интенсификации процесса образования аминокислот в ходе биоконверсии при использовании солей аскорбиновой кислоты была решена обратная задача химической кинетики при варьировании температуры инкубации с нахождением кажущейся энергии активации. Связь последней с температурой проведения химических реакций дается уравнением Аррениуса:

$$k = A \times e^{-E_k / RT}, \quad (3)$$

где k – константа скорости реакции образования свободных аминокислот, 1/час;

A – предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса, 1/час;

E_k – кажущаяся энергия активации, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/К*моль;

T – температура процесса, К.

Определение параметров уравнения Аррениуса (энергии активации и предэкспоненциального множителя) производится путем предварительного логарифмирования соотношения (3):

$$\ln k = \left(-E_k / R \right) \times \left(1/T \right) + \ln A. \quad (4)$$

При помощи соотношения (4) была определена кажущаяся энергия активации для экспериментов без добавления аскорбинатов, а также для случая с использованием оптимальных количеств наиболее эффективных биостимуляторов – аскорбинатов железа и цинка. Предварительно были найдены кинетические параметры уравнения (1) для различных температур инкубации. При этом использовались данные только тех экспериментов, в которых температура процесса не превышала 37 °С, так как очевидно, что при более высоких температурах система не подчиняется уравнению Аррениуса из-за инактивации внутриклеточных ферментов. Результаты определения

порядка реакции и константы скорости при варьировании температуры инкубации приведены в табл. 3–5.

По экспериментальным данным, с применением метода наименьших квадратов были определены значения кажущейся энергии активации процесса образования аминокислот. Результаты расчета для трех указанных выше случаев представлены в табл. 6.

Т а б л и ц а 3

Кинетические параметры процесса
при варьировании температуры в опытах без биостимуляторов

Температура, °С	Порядок реакции	Константа скорости, 1/час
25	1.4	0.004
30		0.005
37		0.007

Т а б л и ц а 4

Кинетические параметры процесса
при варьировании температуры в опытах с аскорбинатом цинка

Температура, °С	Порядок реакции	Константа скорости, 1/час
25	0.9	0.027
30		0.038
37		0.040

Таблица 5

Кинетические параметры процесса
при варьировании температуры в опытах с аскорбинатом железа

Температура, °С	Порядок реакции	Константа скорости, 1/час
25	0.2	0.033
30		0.042
37		0.047

Таблица 6

Параметры уравнения Аррениуса
при добавлении оптимальных количеств биостимуляторов

Вносимый аскорбинат	Предэкспоненциальный множитель, 1/час	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
аскорбинат Zn	273	22.7
аскорбинат Fe	232	21.8
без аскорбинатов	887	30.3

Данные табл. 6 показывают, что при использовании эффективных биостимуляторов происходит существенное снижение кажущейся энергии активации процесса накопления свободных аминокислот. Вероятнее всего, это свидетельствует о том, что катионы металлов, входящих в состав применяемых солей аскорбиновой кислоты, интенсифицируют образование аминокислот посредством активации внутриклеточных ферментных систем микроорганизмов, осуществляющих процесс биоконверсии. Вместе с тем наличие оптимумов концентрации вносимых биостимуляторов, а также феномен изменения порядка реакции при варьировании содержания аскорбинатов свидетельствует о том, что их роль в микробном метаболизме, по всей видимости, неоднозначна и не ограничивается прямой интенсификацией некоторых ферментативных процессов.

Проведенные исследования по изучению влияния солей аскорбиновой кислоты различных металлов на накопление свободных аминокислот в ходе биоконверсии органического сырья, а также определение кинетических параметров по их результатам позволили осуществить серию лабораторных испытаний процесса биоконверсии с получением продуктов, обогащенных биологически активными веществами, и подготовить рекомендации по возможности дальнейшего практического использования таких продуктов.

Список литературы

- 1 Осадочная А.И., Подгорский В.С., Семенов В.Ф. Биотехнологическое использование отходов растениеводства. Киев: Наукова думка, 1990. 183 с.
- 2 Наумова Г.В. Торф в биотехнологии. Минск: Наука и техника, 1987. 151с.

- 3 Мудрецова-Висс К.А. Микробиология. М.: Экономика, 1985. 256 с.
- 4 Сидоренко О.Д. // Агрохимический вестник. Химия в сельском хозяйстве. 1997. №6. С.3–4.
- 5 Технология приготовления КМН. // Тверь: ВНИИМЗ, 1994. 14с.
- 6 Комбикорма, кормовые добавки и ЗЦМ для животных: Справочник / под ред. В.А. Крохиной. М.: Агропромиздат, 1990. 304 с.
- 7 Микробиологический синтез аминокислот: сб. АН ЛатвССР, ин-т микробиологии им. А.Кирхенштейна. / Под ред. П.А. Кукайн, Ю.О.Якобсон, А.Э.Дук. Рига: Зинатне, 1972. 130 с.

FORMAL KINETIC ANALYSIS AND OPTIMIZATION BIOCATALYTIC SYNTHESIS OF FREE AMINO ACIDS IN THE COURSE OF BIOCONVERSION OF ORGANIC RAW MATERIALS

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

Tver State Technical University
Department of Biotechnology and Chemistry

In this article the formal and kinetic analysis and optimization of biokatalitichsky synthesis of free amino acids in the course of bioconversion of organic raw materials are considered.

Keywords: *formal and kinetic analysis, optimization of biocatalytic synthesis, synthesis of free amino acids, biokonvensiya.*

Об авторах:

СУЛЬМАН Михаил Геннадиевич – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой стандартизации сертификации и управления качеством, Тверской государственный технический университет, science@science.tver.ru

МОЛЧАНОВ Владимир Петрович – кандидат химических наук, доцент кафедры стандартизации сертификации и управления качеством, Тверской государственный технический университет, e-mail: science@science.tver.ru

КОСИВЦОВ Юрий Юрьевич – доктор химических наук, профессор кафедры стандартизации сертификации и управления качеством Тверского государственного технического университета, e-mail: kosivtsov@science.tver.ru

ХУСНУТДИНОВА Кристина Маратовна – студентка химико-технологического факультета Тверского государственного технического университета, e-mail: huskris95@gmail.com

УДК 547.565.2: 577.158

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МУЛЬТИФЕРМЕНТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДОРЕДУКТАЗ

Б.Б. Тихонов, П.Ю. Стадольникова, А.И. Сидоров, Н.В. Лакина

Тверской государственный технический университет
Кафедра биотехнологии и химии

Изучены свойства ферментативных систем на основе двух ферментов класса оксидоредуктаз (пероксидазы хрена и глюкозооксидазы) в реакции окисления о-дианизидина. Процесс основан на окислении глюкозооксидазой β -D-глюкозы в присутствии кислорода до β -D-глюконо- δ -лактона и H_2O_2 и использовании последней для окисления о-дианизидина. Доказана возможность ковалентной иммобилизации данной мультиферментной системы на ионообменных смолах.

Ключевые слова: оксидоредуктазы, пероксидаза хрена, глюкозооксидаза, мультиферментная система, глюкоза, о-дианизидин, иммобилизация.

Ароматические соединения относятся к классу наиболее опасных загрязнителей водных ресурсов [1]. Ситуация осложняется тем, что эта группа веществ очень широко используется в различных отраслях промышленности. Эти факты делают проблему утилизации (в том числе удаления его из промышленных стоков) ароматических соединений достаточно острой и актуальной. Задача удаления органических загрязнителей из промышленных стоков в настоящее время полностью не решена [2]. Перспективным направлением исследований в этой сфере является использование катализаторов на основе иммобилизованных ферментов, способных переводить производные фенола и бензола в менее опасные полимерные продукты, выпадающие в осадок, что делает возможным их удаление из реакционной среды простым фильтрованием [3]. Широко востребованными являются ферменты, относящиеся к классу оксидоредуктаз, прежде всего пероксидаза и глюкозооксидаза. Пероксидаза хрена (ЕС 1.11.1.7) – гем-содержащий фермент, катализирующий окисление большинства фенольных и других ароматических соединений в присутствии перекиси водорода [4]. Глюкозооксидаза (ЕС 1.1.3.4) – флавопротеин, который катализирует окисление β -D-глюкозы и широко используется в различных сферах (биосенсоры, пищевой консервант и стабилизатор цвета и т.д.) [5]. Сопряженные ферментные системы на основе этих двух ферментов находят широкое применение в различных процессах, прежде всего – в анализе различных жидкостей (в том числе биологических) [5].

Целью данного исследования было изучение свойств мультиферментных систем на основе пероксидазы хрена и глюкозооксидазы.

Методы и методики

Реактивы

В работе использовали следующие компоненты (в скобках – условное обозначение). Пероксидаза хрена (HRP) была получена из сердцевины корня хрена обыкновенного (*Armoracia rusticana*). Источником глюкозооксидазы (GOX) был препарат Multifect® GO 1500L (Genencor, A Danisco Division). Субстраты для исследования кинетики: о-дианизидин (прочный синий В, $C_{14}H_{16}N_2O_2$; Sigma); глюкоза ($C_6H_{12}O_6$; Fluka); фосфатные буферные растворы на основе KH_2PO_4 и NaOH (pH=6,0 и pH=7,0); перекись водорода (ООО «Росбио», 3%-й раствор). Для иммобилизации HRP и GOX в качестве носителя использовались ионообменные смолы КУ 2-8 (ГОСТ 20298-74, размер зерен – 0.315 – 1.25 мм) и Dowex 50WX2 (Na^+ -форма; 50-100 mesh; Fluka); модификатором являлся хитозан кислоторастворимый средней вязкости (400 кДа, Fluka); активирующий агент – глутаровый диальдегид ($C_5H_8O_2$; Astos organics; 25%-ый раствор).

Оборудование и приборы

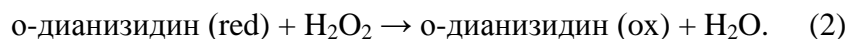
Изучение кинетики осуществлялось в термостатируемом реакторе периодического действия с возвратно-поступательным качанием. Оптическая плотность реакционной смеси измерялась на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ «Спектр»). Для центрифугирования использовалась центрифуга ОПн-8УХЛ4.2.

Схема процесса

Мультиферментная система HRP-GOX

Система на основе двух ферментов пероксидазы хрена и глюкозооксидазы классическая сопряженная ферментная система, находящая применение в многочисленных аналитических приложениях. Многие исследователи используют аналитический метод, который базируется на принципе, что глюкозооксидаза окисляет β -D-глюкозу в присутствии кислорода до β -D-глюконо- δ -лактона и H_2O_2 [6]. Образовавшаяся перекись затем используется для окисления хромогенного субстрата в присутствии пероксидазы с образованием различных окрашенных продуктов, содержание которых определяется спектрофотометрически. В данной работе в качестве субстрата используется о-дианизидин, образующий под воздействием

пероксидазы хрена коричневые окисленные продукты, регистрируемые при длине волны 460 нм:



Пероксидаза хрена (HRP) была получена по известной методике из сердцевины корня хрена обыкновенного (*Armoracia rusticana*) [7].

Совместная иммобилизация глюкозооксидазы и пероксидазы проводилась на полимерных носителях – ионообменных смолах КУ-2-8 и Dowex. Иммобилизация проводилась двумя различными путями: адсорбционно (физический метод) и при помощи ковалентной сшивки (химический метод). При проведении иммобилизации методом физической адсорбции биферментная система (HRP, GOX) наносилась непосредственно на носитель (Dowex, КУ-2-8). Для иммобилизации химическим методом на носитель (Dowex, КУ-2-8) последовательно наносились хитозан, глутаровый диальдегид и биферментная система (HRP, GOX).

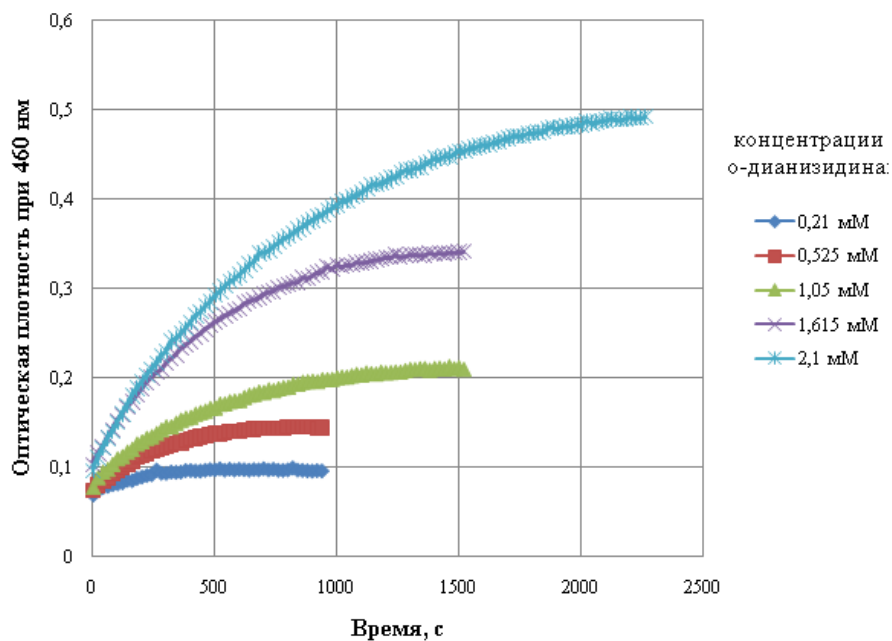
Методика проведения кинетических экспериментов

Реакции с нативными ферментами проводились в кювете спектрофотометра СФ-2000. Ход реакции наблюдался по увеличению оптической плотности реакционной смеси при $\lambda = 460$ нм (раствор сравнения – вода). Для изучения влияния pH на активность биферментной системы для приготовления раствора глюкозы использовались буферные растворы с различными значениями pH (1,68; 4,01; 6,0; 7,0; 9,18; 12,43). Изучение влияния температуры и активности иммобилизованной биферментной системы проводилось в термостатируемом реакторе. Первичные экспериментальные данные – зависимость оптической плотности реакционной смеси от времени – были пересчитаны в зависимости концентрации субстрата от времени по молярным коэффициентам поглощения согласно закону Бугера–Ламберта–Бера [8]. Константа Михаэлиса (K_M) и предельная скорость реакции окисления (V_m) были определены с помощью метода двойных обратных координат по начальной скорости реакции (V_0) при варьировании начальных концентраций о-дианизидина (C_0) [9].

Результаты и обсуждение

Результаты, полученные в ходе варьирования начальной концентрации о-дианизидина в системе HRP-GOX-о-дианизидин-глюкоза, иллюстрирует рис. 1.

По результатам данных экспериментов с помощью метода Лайнуивера–Берка были найдены кинетические параметры реакции. Полученные значения V_m и K_M для системы HRP-GOX-о-дианизидин-глюкоза были сравнены со значениями, полученными в системе HRP-о-дианизидин- H_2O_2 (таблица).



Р и с . 1. Ход реакции в системе HRP-GOX-о-дианизидин-глюкоза при различных начальных концентрациях о-дианизида ($t = 25^\circ\text{C}$)

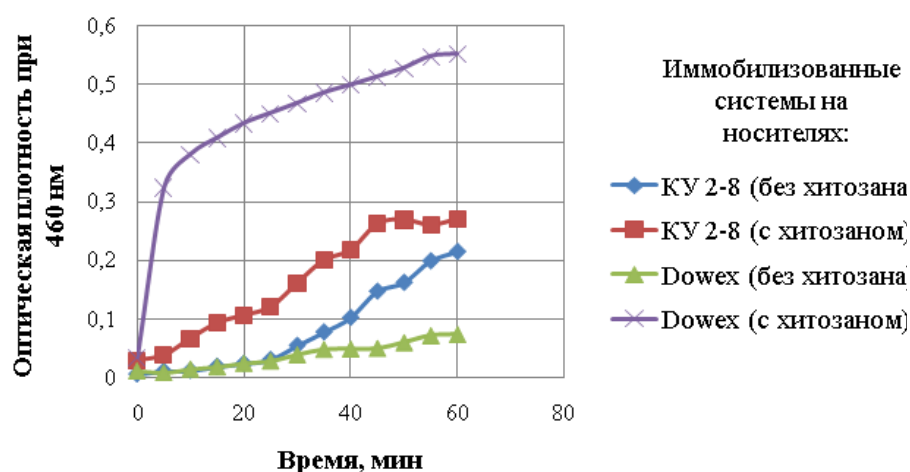
Кинетические параметры синтезированных катализаторов

Кинетический параметр	Каталитические системы	
	HRP- H_2O_2 - о-дианизидин	HRP-GOX- о-дианизидин- глюкоза
V_m , ммоль/л·с, $\cdot 10^3$	0.38	0.10
K_M , ммоль/л	0.05	0.02

Из таблицы видно, что кинетические характеристики исследуемой системы HRP-GOX-о-дианизидин-глюкоза несколько хуже, чем у системы HRP-H₂O₂-о-дианизидин. Этот факт может быть объяснен многостадийностью процесса, а также недостаточно быстрым образованием H₂O₂ в реакции β-D-глюкозы до D-глюконо-δ-лактона, которая является лимитирующей стадией процесса.

Также было выявлено, что оптимальное значение pH для системы HRP-GOX-о-дианизидин-глюкоза – pH = 6.0. Результаты температурных экспериментов показали, что оптимальной для проведения ферментативной реакции является температура 25 °С.

Результаты исследования процесса иммобилизации биферментной системы приведены на рис. 2.



Р и с . 2. Ход реакции окисления о-дианизидина при различных температурах в системе HRP-GOX-о-дианизидин-глюкоза при различных методах иммобилизации

Из рисунка видно, что системы, полученные нековалентной иммобилизацией, демонстрируют более низкую каталитическую активность и стабильность вследствие непрочного связывания фермента с носителем и последующего его диффундирования в раствор. Наилучший результат показала ферментная система на носителе Dowex, модифицированном хитозаном.

Выводы

Таким образом, в ходе экспериментов были исследованы свойства биферментной системы на основе пероксидазы хрена и

глюкозооксидазы. Выявлено, что оптимальное значение pH для системы HRP-GOX-о-дианизидин-глюкоза – pH = 6.0, оптимальная температура 25°C. Доказана возможность ковалентной иммобилизации данной мультиферментной системы на ионообменных смолах (КУ 2-8 и Dowex 50WX2).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 15-08-00535 и 14.08-01218).

Список литературы

- 1 Гурвич Я.А., Кумок М. Химия и технология промежуточных продуктов и органических красителей. М.: Высшая школа. 1968. 360 с.
- 2 Wilberg K.Q., Nunes D.G., Rubio J. // Braz. J. of Chem. Eng. 2000. V. 17. P. 4–7.
- 3 Karam J. Nicell J.A. // J. Chem. Tech. Biotechnol. 1997. V. 69. P. 141–153.
- 4 Глазова Н.В., Серкова А.Н. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. вып. 3. С. 377–384.
- 5 Bankar S.B., Bule M.V., Singhal R.S., Ananthanarayan L. // Biotechnology Advances. 2009. № 27. P. 489–501.
- 6 Wilson R., Turner A.P.F. // Biosensors and Bioelectronics. 1992. № 7. P. 165–185.
- 7 Тихонов Б.Б., Сидоров А.И., Сульман Э.М. // Катализ в промышленности. 2007. № 3. С. 48–50.
- 8 Варфоломеев С.Д. Химическая энзимология. М.: «Академия». 2005. 480 с.
- 9 Березин И.В., Клячко Н.Л., Левашов А.В. и др. Биотех. 7: Иммобилизованные ферменты М.: Высш. шк. 1987. 159 с.

INVESTIGATION OF MULTIENZYME SYSTEMS BASED ON GLUCOSE OXIDASE AND HORSERADISH PEROXIDASE

B.B. Tikhonov, P.Yu. Stadolnikova, A.I. Sidorov, N.V. Lakina

*Tver State Technical University
Department of Biotechnology and Chemistry*

In this article the properties of the enzymatic systems on the basis of two enzymes of a class of oxidoreductases (horseradish peroxidase and glucose oxydase) in the reaction of an o-dianizidine oxidation are investigated. Process is based on β -D-glucose oxidation in the presence of oxygen to β -D-glucono- δ -lactone and H_2O_2 by glucose oxydase and with use of the last for the oxidation of o-dianizidine (with forming of the

painted products). Possibility of a covalent immobilization of this multienzymatic system on ion-exchangers is proved.

Keywords: horseradish peroxidase, glucose oxidase, multienzymatic system, glucose, o-dianisidine, immobilization

Об авторах:

ТИХОНОВ Борис Борисович – кандидат химических наук, доцент, кафедра Стандартизации, сертификации и управления качеством, Тверской государственный технический университет, tiboris@yandex.ru, science@science.tver.ru

СТАДОЛЬНИКОВА Полина Юрьевна – студентка магистратуры химико-технологический факультет, Тверской государственный технический университет, science@science.tver.ru

СИДОРОВ Александр Иванович – кандидат химических наук, профессор, кафедра биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, science@science.tver.ru

ЛАКИНА Наталья Валерьевна - кандидат химических наук, доцент, кафедра биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, science@science.tver.ru

УДК 664.8.022

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕСИ «ЭТАНОЛ–ТРИГЛИЦЕРИД РАПСОВОГО МАСЛА» В ПРОГРАММНОМ ПАКЕТЕ VMGSIM

Л.Х. Мифтахова, Р.А. Усманов, Ф.М. Гумеров

Казанский национальный исследовательский технологический университет
Кафедра теоретических основ электротехники

Представлены результаты моделирования некоторых термодинамических свойств в околокритической области для бинарной системы «этанол/триглицерид рапсового масла» в программном пакете VMGSim. Эти данные в дальнейшем могут быть использованы при составлении математического баланса реактора, служащего для синтеза биодизельного топлива в сверхкритических флюидных условиях.

Ключевые слова: биодизельное топливо, изобарная теплоемкость, плотность, теплопроводность, VMGSim.

Ускорение реакций в СКФ-условиях, обусловленное высокой подвижностью и более высокими концентрациями реагентов, а также низкой вязкостью реакционной среды, позволяет сократить необходимое время контакта реагентов в рамках проводимой химической реакции. В технологическом плане это дает возможность заменить замкнутые реакторы периодического действия на более предпочтительные проточные, причем принципиально меньшего размера, более дешевые и безопасные [1]. Вышеотмеченное актуально и для процесса получения биодизельного топлива. Синтез этого топлива в СКФ-условиях, помимо всего прочего, предъявляет меньшие требования к качеству исходного сырья, минимизирует побочные реакции и количество сточных вод, требующих дополнительной химической очистки, в целом снижается стадийность производственной технологии и др. [2, с. 58; 3, с. 29–48]. Моделирование процесса получения биодизельного топлива прежде всего, в целях оптимизации процесса и дальнейшего масштабирования на коммерческие масштабы производства предполагает наличие обширной информации по термодинамическим и теплофизическим свойствам реагентов, компонентов и продукта реакции в целом. Однако некоторая изученность свойств индивидуальных веществ в околокритической области состояния (асимптотическая близость к критической точке: $T = T_{кр} \cdot (1.0 \div 1.1)$; $\rho = \rho_{кр} \cdot (0.7 \div 1.3)$) сочетается практически с полной неизученностью их для многокомпонентных систем, включая где-то и

бинарные смеси, что обуславливает необходимость исследования последних, в том числе методами математического моделирования.

Рапсовое масло – основное сырье для получения биодизельного топлива – представляет собой довольно сложную смесь триглицеридов различных жирных кислот. В дальнейших термодинамических расчетах рассматривается не многокомпонентная смесь «этанол-рапсовое масло», а такие бинарные смеси, как, к примеру, «этанол-триглицерид жирной кислоты».

При изучении процессов, осуществляемых при высоких давлениях в условиях сверхкритического или околокритического состояния реакционной смеси, важная роль отводится термодинамическим моделям и математическим расчетам, и связано это с аномальным поведением многих свойств реакционной смеси в области параметров T и P , прилегающих к критической точке. Для математического моделирования процессов в околокритической области реакционной среды необходимо иметь подходящие модели и алгоритмы, позволяющие рассчитывать термодинамические свойства смеси, характеристику фаз, выделять области сверхкритического флюидного и околокритического состояний, рассчитывать критические параметры смеси [4, с. 18–48]. Одним из надежных программных инструментов, в том числе для подобных задач, является программный пакет VMGSim.

Одним из важных теплофизических свойств вещества является теплоемкость, знание которой необходимо при исследовании тепловых процессов. Данные об изобарной теплоемкости используются при составлении материальных и тепловых балансов проектируемых аппаратов технологического процесса.

Изобарную теплоемкость смеси веществ можно рассчитать по правилу аддитивности:

$$C_p = \sum_{i=1}^k C_{pi} X_i, \quad (1)$$

Где C_{pi} – изобарная теплоемкость i -го компонента, которая может быть рассчитана по уравнению [5, с. 112]:

$$C_{pi} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 + e_i T^4, \quad (2)$$

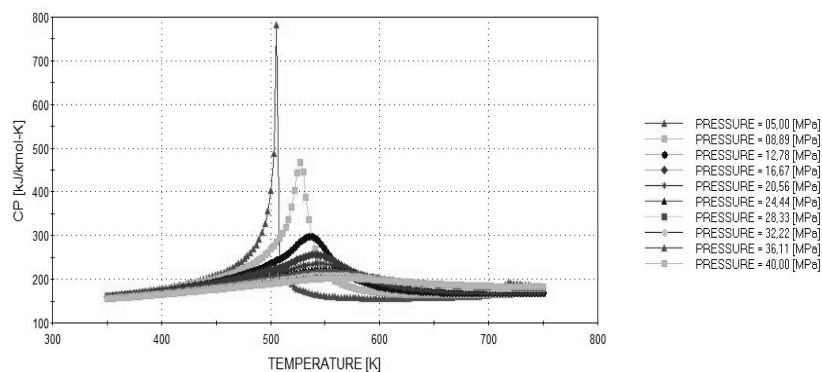
коэффициенты a , b , c , d и e которого для i -го вещества определяются в VMGSim индивидуально, исходя из экспериментальных данных и строения молекулы вещества. Для триглицеридов пяти вышеуказанных видов и спирта данные по этим коэффициентам приводятся в табл. 1.

Таблица 1

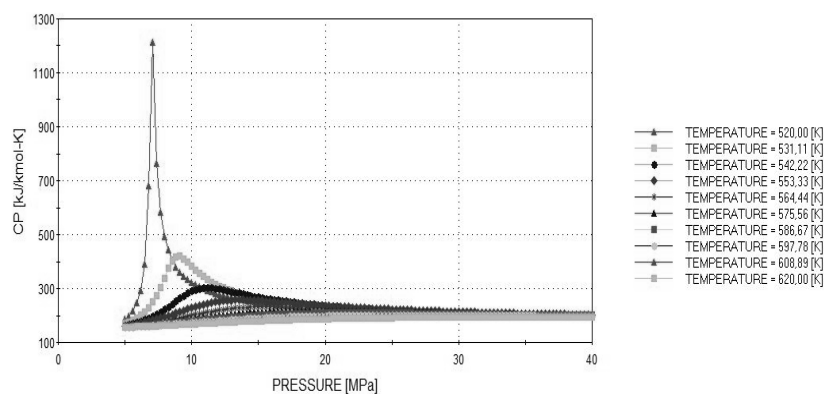
Значения коэффициентов a , b , c , d и e для выражения (2)

Вещество	a	b	c	d	e
Триацлглицерид пальмитиновой кислоты	55.17	4.71	-0.0018	0	0
Триацлглицерид олеиновой кислоты	-5.10	5.07	$-3.13 \cdot 10^{-4}$	$7.77 \cdot 10^{-8}$	0
Триацлглицерид линолевой кислоты	50.68	5.10	-0.0020	0	0
Триацлглицерид линоленовой кислоты	53.73	4.97	-0.0020	0	0
Паль – олеин – линолевый ацилглицерид	54.78	4.97	-0.0019	0	0
Этанол	28.64	0.1172	$6.35 \cdot 10^{-5}$	$-8.92 \cdot 10^{-8}$	$2.35 \cdot 10^{-11}$

Некоторые результаты расчетов изобарной теплоемкости в программе VMGSim представлены на рис. 1.



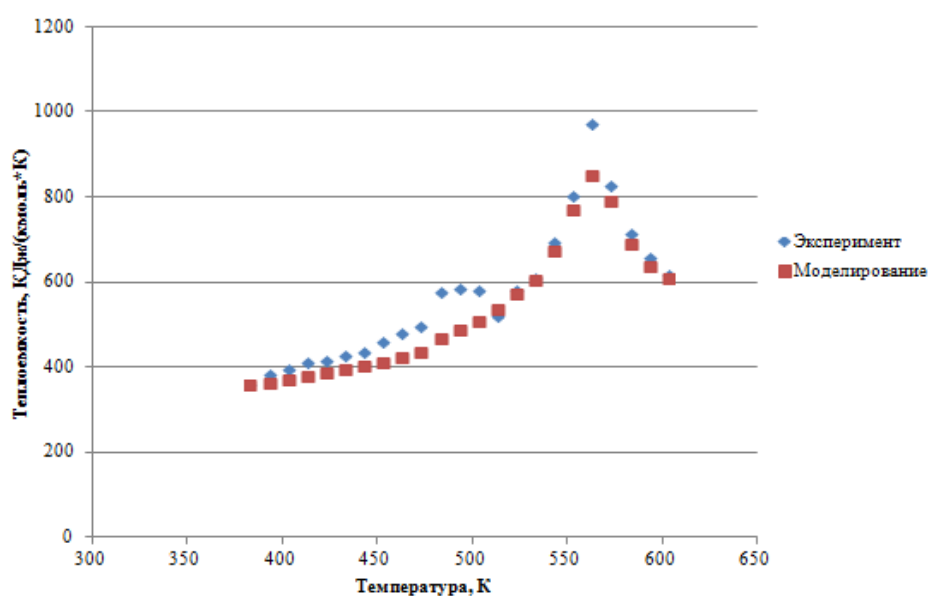
а)



б)

Рис. 1. Зависимости изобарной теплоемкости от температуры (а) и давления (б) для бинарной смеси «этанол-триглицерид олеиновой кислоты» при мольном соотношении 20:1

Согласно [6, с. 58] значение изобарной теплоемкости вблизи критической точки значительно возрастает, что подтверждается нижеприведенными графиками. С повышением давления зависимость изобарной теплоемкости от температуры превращается в более гладкую линию, без изломов. Для бинарной смеси изобарная теплоемкость зависит не только от температуры и давления, но и от соотношения веществ и их природы. Данные по изобарной теплоемкости, полученные в VMGSim, являются результатом расчета по формулам, основанным на экспериментальных данных для чистых веществ. Будучи количественно не абсолютно точными, они достаточно правильно описывают свойства смеси с качественной точки зрения. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными [7, с. 163] приведено на рис. 2.



а

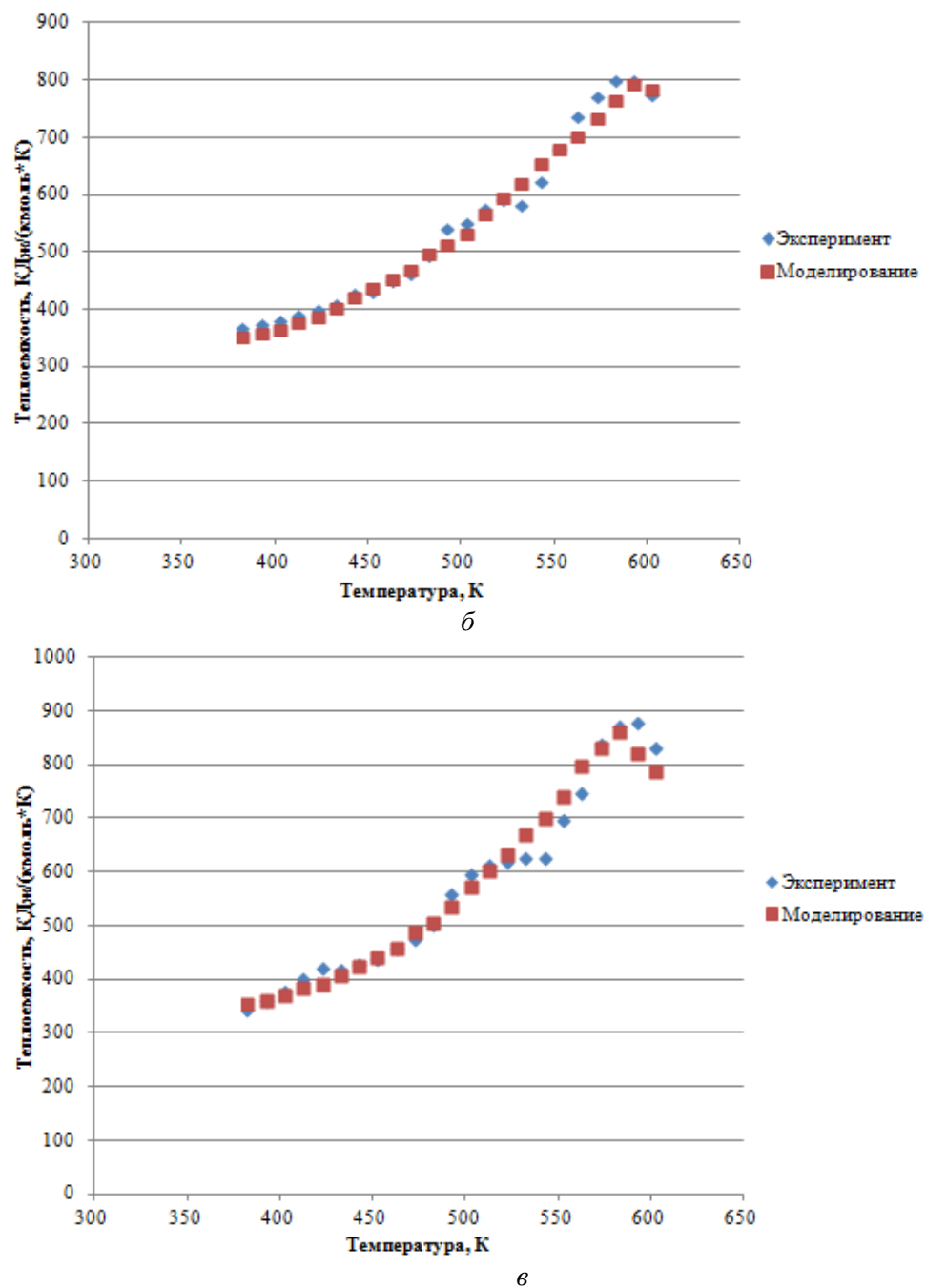


Рис. 2. Изобарная теплоемкость смеси «этанол-рапсовое масло» по результатам экспериментального исследования [7] и моделирования в рамках VMGSim: а – «спирт/масло» 9.83:1, $P=9.8 \text{ МПа}$ («эксп./расч.» $\pm 6.87\%$); б – «спирт/масло» 9.83:1, $P=19.6 \text{ МПа}$ («эксп./расч.» $\pm 3.42\%$); в – «спирт/масло» 9.83:1, $P=29.4 \text{ МПа}$ («эксп./расч.» $\pm 2.71\%$)

В окрестности критической точки «жидкость – пар» незначительные изменения давления вещества приводят к существенным изменениям его плотности [8, с. 85–95]. В целом, изменяя температуру или давление реакционной среды, можно изменять ее плотность, регулируя тем самым ее растворяющую способность, совместную с реагентом растворимость и скорость реакции, в данном случае трансэтерификации. В настоящей работе плотность смеси веществ рассчитывается по правилу аддитивности

$$\rho = \sum_{i=1}^k \rho_i X_i, \quad (3)$$

где ρ_i – плотность i -го компонента, которая может быть рассчитана по формуле [9, с. 233–234; 10, с. 112–132]:

$$\rho = AB \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^N, \quad (4)$$

Где A , B и N – константы, которые для каждого компонента бинарной смеси «этанол-триглицерид высшей карбоновой кислоты» определяются индивидуально (табл. 2), T – температура вещества, $T_{кр}$ – критическая температура компонента.

Таблица 2

Значения коэффициентов A , B и N для выражения (4)

Вещество	A	B	N
Триацилглицерид пальмитиновой кислоты	189.88	0.1751	0.2857
Триацилглицерид олеиновой кислоты	25.97	0.0232	0.2857
Триацилглицерид линолевой кислоты	285.28	0.2723	0.2857
Триацилглицерид линоленовой кислоты	285.30	0.2711	0.2857
Паль – олеин – линолевый ацилглицерид	281.72	0.2701	0.2857
Этанол	265.70	0.2640	23.67

Некоторые результаты расчетов плотности для различных смесей «этанол-триглицерид высшей карбоновой кислоты» при постоянных T и P показаны на рис. 3.

Для определения коэффициента теплопроводности чистого вещества в газообразном состоянии в программе VMGSim используется соотношение:

$$\log \lambda = A + B \left(1 - \frac{T}{C}\right)^{\frac{2}{7}}, \quad (6)$$

где A , B , C – коэффициенты, определяемые по табл. 3 для каждого компонента индивидуально.

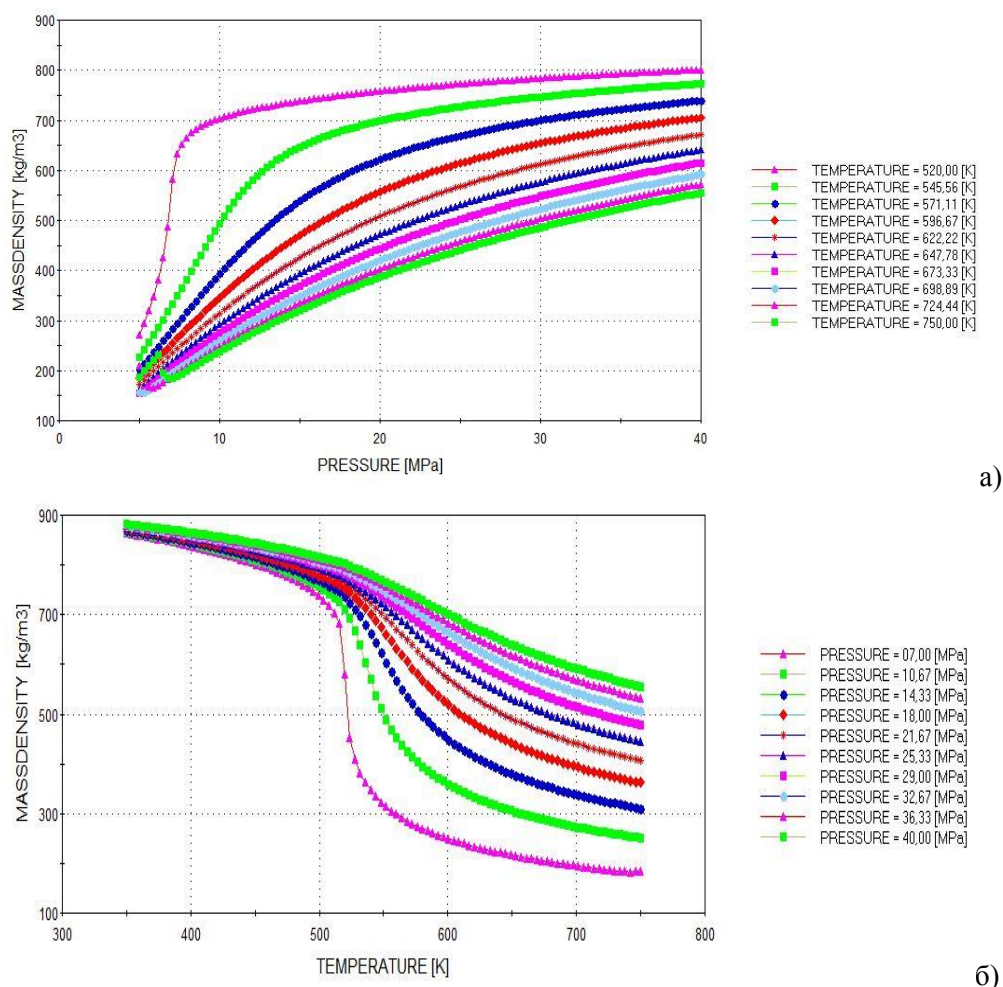


Рис. 3. Зависимость плотности бинарной смеси «этанол-триглицерид олеиновой кислоты» от давления (а) и температуры (б) для мольного соотношения 8:1

Таблица 3
Значения коэффициентов A , B и C для выражения (6)

Вещество	A	B	C
Триацилглицерид пальмитиновой кислоты	-0.0034	$2 \cdot 10^{-5}$	$1.08 \cdot 10^{-8}$
Триацилглицерид олеиновой кислоты	-0.0116	$6.78 \cdot 10^{-5}$	$1.67 \cdot 10^{-8}$
Триацилглицерид линолевой кислоты	-0.0035	$2.08 \cdot 10^{-5}$	$1.27 \cdot 10^{-8}$
Триацилглицерид линоленовой кислоты	-0.0035	$2.08 \cdot 10^{-5}$	$1.27 \cdot 10^{-8}$
Паль – олеин – линолевый ацилглицерид	-0.0036	$2.11 \cdot 10^{-5}$	$1.67 \cdot 10^{-8}$
Этанол	-0.0067	$6.17 \cdot 10^{-5}$	$5.09 \cdot 10^{-8}$

Механизм распространения тепла в капельных жидкостях можно представить как перенос энергии путем нестройных упругих колебаний (теория Предводителя - Варгафтика) [11, с. 62–63]. Экспериментально показано, что для большинства жидкостей с повышением температуры

коэффициент теплопроводности λ убывает. При повышении давления коэффициент теплопроводности жидкости возрастает. В VMGSim для жидкого состояния чистого вещества используется формула:

$$\lambda = A + BT + CT^2, \quad (7)$$

где A , B , C – коэффициенты, определяемые по табл. 4 для каждого компонента индивидуально.

Таблица 4
Значения коэффициентов A , B и C для выражения (7)

Вещество	A	B	C
Триацилглицерид пальмитиновой кислоты	-1.72	1.05	951.22
Триацилглицерид олеиновой кислоты	0.4576	$-9.77 \cdot 10^{-4}$	962.38
Триацилглицерид линолевой кислоты	-1.71	1.03	1038.30
Триацилглицерид линоленовой кислоты	-1.71	1.03	1037.10
Паль – олеин – линолевый ацилглицерид	-1.71	1.03	1027.55
Этанол	0.2246	$-5.63 \cdot 10^{-5}$	$-4.22 \cdot 10^{-7}$

Коэффициент теплопроводности бинарной смеси рассчитывается по уравнению Филиппова–Новоселовой [12, с. 268–272]:

$$\lambda_{см} = \lambda_2 \cdot x_2 + \lambda_1 \cdot (1 - x_2) - 0,72 \cdot (\lambda_2 - \lambda_1) \cdot x_2 \cdot (1 - x_2), \quad (8)$$

где x_2 – массовая доля компонента, обладающего большей теплопроводностью.

Некоторые результаты расчетов теплопроводности для бинарной смеси «этанол/триглицерид карбоновой кислоты» приведены на рис. 4.

На основании графиков можно заметить, что смоделированные зависимости коэффициента теплопроводности от температуры и давления не похожи на указанные в [7, с. 163–165; 13, с. 1255–1264; 14, с. 247–268] зависимости, полученные на основе экспериментов для других бинарных смесей (метан-этан, пропан-бутан, метанол-этанол) в околокритической области. Думается, что этому могли служить следующие причины:

- 1) приведенные в данной работе зависимости были получены без экспериментальных данных на реальных бинарных смесях;
- 2) низкая взаимная растворимость и смешиваемость компонентов (триглицеридов жирных кислот и этанола);
- 3) теплопроводность – сложное для моделирования свойство, которое характеризуется такой переменной, как время. В итоге для несмешивающейся системы нарушаются модельные с точки зрения переноса тепла принципы метода оценки теплопроводности, чего в целом нет в случае равновесных кривых, плотности и теплоемкости.

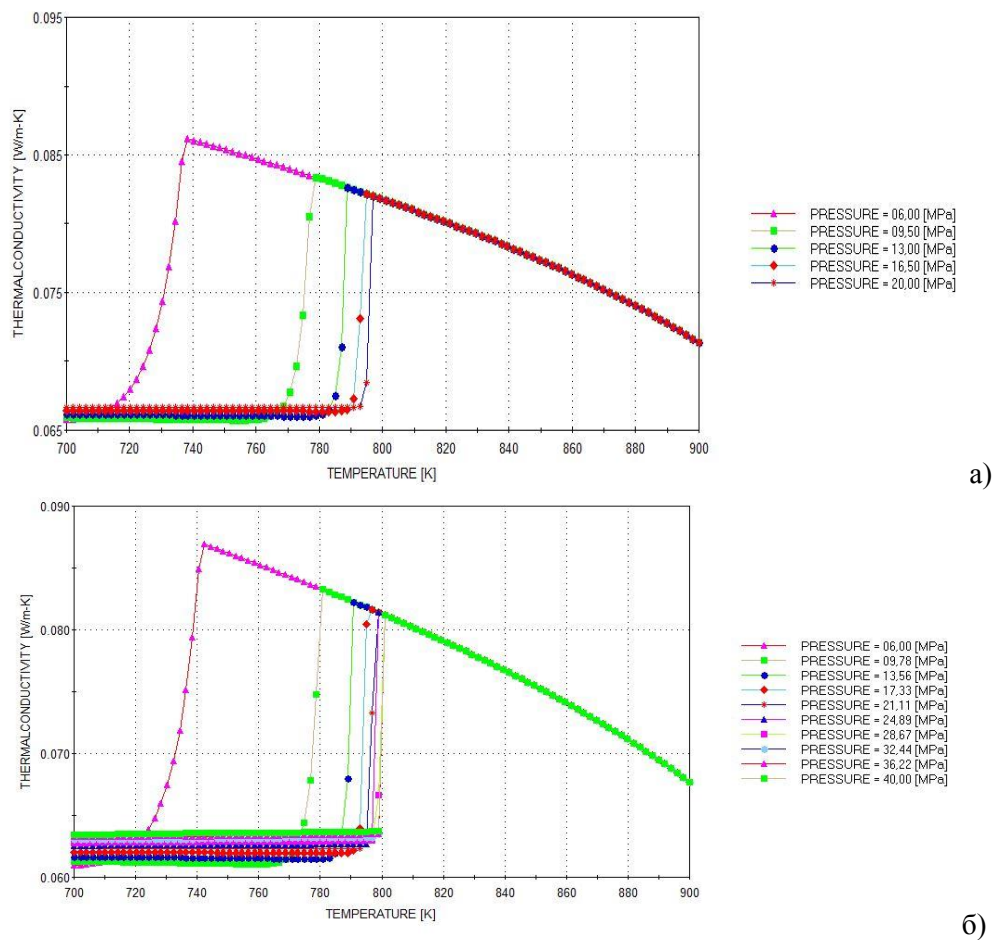


Рис. 4. Зависимость коэффициента теплопроводности бинарных смесей. а – «этанол-триглицерид пальмитиновой кислоты» и «этанол-паль-олеин-линолевый глицерид»; б – от температуры при мольных соотношениях «спирт/масло» а) 42:1, б) 12:1

Таким образом, в результате математического моделирования в программе VMGSim были получены данные по изобарной теплоемкости, плотности и теплопроводности в околоскритической области для ряда бинарных смесей «триглицерид высшей карбоновой кислоты - этанол».

Список литературы

- 1 Зеленая сверхкритическая химия. URL: <http://g-global-expo.org/index.php/ru/component/content/article/65-solnechnaya-energetika/370-zelenaya-cverkhkriticheskaya-khimiya>.
- 2 Паршин Д.А., Зегря Г.Г. Физика: статистическая термодинамика. М.: Просвещение, 2005. 276с.
- 3 Уэйт Н. Химическая кинетика. М.: Мир, 1974. 80с.

- 4 Ермакова А., Чибириев А.М., Кожевников И.В., Аникеев В.И. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2009. Т.4, №1. С. 18–48
- 5 Раджабова Л.М. Янг-янг аномалия изохорной теплоемкости и сингулярного диаметра кривой сосуществования бутиловых спиртов вблизи критической точки жидкость – газ : дис. канд. техн. наук. Махачкала, 2014. 170 с.
- 6 Kayukawa Yohei A study of thermodynamic properties for novel refrigerants with rapid and precise density measurement technique. A dissertation presented in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy. 2002. 192 p.
- 7 Usmanov R.A., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Zaripov Z.I., Scshamsetdinov F.N., Abdulagatov I.M. "High yield biofuel production from vegetable oils with supercritical alcohols"// In: Liquid Fuels: Types, Properties and Production. Nova Science Publisher, Inc., New York, 2012, Chap-ter 3, P. 99–146.
- 8 Попова И.Ю. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2007. Т. 2., №4. С. 85–95.
- 9 Product engineering: molecular structure and properties. – School of Engineering and Applied Science Princeton University. – Oxford University Press, 2007. 351 p.
- 10 Coker, A. Kayode. Ludwig's applied process design for chemical and petrochemical plants. – 4th ed. 2007. 283 p.
- 11 Коротких А.Г. Теплопроводность материалов: учебное пособие. Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2011. 97с.
- 12 Рабинович Г.Г., Рябых П.М., Хохряков П.А. и др. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки: Справочник / под ред. Е.Н. Судакова. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1979. 568 с.
- 13 Choi W.J., Hartono M.R., Chan W.H., Yeo S.S. // Appl Microbiol Biotechnol. 2011 Feb;89(4). P. 1255-1264
- 14 Somkiat Ngamprasertsith, Ruengwit Sawangkeaw. Transesterification in Supercritical Conditions / InTech.

COMPUTER SIMULATION OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF THE MIXTURE "ETHANOL-TRIGLYCERIDES RAPESEED OIL" IN THE SOFTWARE PACKAGE VMGSIM

L.H. Miftakhova, R.A. Usmanof, F.M. Gumerov

Kazan State Technological University
Department of Theory of Electrical Engineering

This article presents some results of simulation of thermodynamic properties in the critical region for the binary system "ethanol / triglyceride rapeseed oil" in the software package VMGSim. This information can later be used in the preparation of a mathematical balance reactor serving for the synthesis of biodiesel under supercritical fluid conditions.

Keywords: *biodiesel, isobaric heat capacity, density, thermal conductivity, VMGSim.*

об авторах:

МИФТАХОВА Лина Хатыповна – аспирант кафедры теоретических основ теплотехники Казанского национального исследовательского университета, e-mail: lina_miftahova@mail.ru

УСМАНОВ Рустем Айтуганович – доцент, кандидат технических наук, доцент кафедры теоретических основ теплотехники Казанского национального исследовательского университета, e-mail: usmanoff@gmail.com

ГУМЕРОВ Фарид Мухамедович – профессор, доктор технических наук, заведующий кафедрой теоретических основ теплотехники Казанского национального исследовательского университета, e-mail: gum@kstu.ru

УДК 615.322

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА И АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЫСЯЧЕЛИСТНИКА ОБЫКНОВЕННОГО В УСЛОВИЯХ ПРОМЫШЛЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ГОРОДА ТВЕРИ

Н.А. Соловьева, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов

Тверской государственный университет
Кафедра физической химии

Методом УФ-спектроскопии выполнен качественный анализ содержания фенольных соединений в экстрактах тысячелистника обыкновенного, произрастающего в промышленных зонах города Твери. Исследована антиоксидантная активность полифенолов спиртовых экстрактов тысячелистника в отношении стабильного радикала 1,1-дифенил-2-пикрилгидразила (ДФПГ). Установлено, что количество растительных антиоксидантов и их активность зависят от места сбора изучаемого растения.

Ключевые слова: тысячелистник обыкновенный (*Achillea millefolium*), фенольные соединения, антиоксидантная активность, ДФПГ, УФ-спектроскопия.

В условиях урбанизированной (техногенной) среды у растений при сохранении внешне неизменного вида наблюдаются значительные изменения биохимического состава и физиологических процессов [1]. Наиболее опасным последствием воздействия на живой организм промышленных загрязнений можно считать развитие окислительного стресса, обязательным условием возникновения которого является избыточное образование активных форм кислорода, обладающих чрезвычайно высокой реакционной способностью. В настоящее время к числу активных форм кислорода относят производные кислорода радикальной природы (супероксид-радикал (анион-радикал) $O_2^{\cdot-}$, гидроперекисный радикал HO_2^{\cdot} , гидроксил-радикал HO^{\cdot}), а также его реактивные производные (перекись водорода H_2O_2 , синглетный кислород 1O_2 и пероксинитрит) [2– 4].

В нормальных условиях жизни образование активных форм кислорода – обычный метаболический процесс. Содержание активных форм кислорода в тканях невелико, но при чрезмерном их накоплении, что происходит в стрессовых условиях, возникают патологические последствия.

Окислительный стресс развивается при действии самых разных стрессовых экологических факторов: при засухе, в условиях засоления,

при низких положительных (+4...+5⁰С) и высоких температурах, под действием атмосферных поллютантов, при избытке тяжёлых металлов в почве и др. [5].

В экстремальных условиях важнейшим механизмом устойчивости растений является активизация многоуровневой биохимической системы антиоксидантной защиты, в которую входит большое число компонентов, проявляющие антиоксидантные свойства, в том числе фенольные соединения [6; 7].

Разнообразные фенольные соединения присутствуют во всех высших и в большинстве низших растений. Важнейшей функцией фенольных веществ является антиоксидантная активность [8]. Биологическая активность большинства растительных полифенолов обусловлена во многом именно способностью ингибировать свободно-радикальные процессы [9].

Увеличение содержания фенольных веществ в растении является предшественником видимых хлорозов и некрозов. Это позволяет оценить реакцию растения на действие неблагоприятных факторов среды на ранних стадиях до появления у него видимых изменений в форме хлорозов и некрозов [10]. Ввиду этого актуальным является изучение ответных реакций живых организмов и в первую очередь растений, на влияние антропогенных факторов и стрессовых условий. В качестве объектов исследования в данной статье были выбраны образцы тысячелистника обыкновенного (*Achillaea millefolium*), широко используемого в медицине и являющегося официальным лекарственным растением фармакопей разных стран [11].

Цель работы – анализ качественного состава и антиоксидантной активности фенольных соединений тысячелистника обыкновенного, произрастающего в промышленных районах г. Твери.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись образцы тысячелистника обыкновенного, собранные на территории 5 промышленных зон г. Твери, а также контрольный образец готовой аптечной формы ЗАО «Здоровье» (табл. 1).

Сбор, сушку и хранение изучаемого растения производили в соответствии с требованиями Государственной фармакопеи, ГОСТов [12; 13] и справочными данными [14].

Таблица 1

Места сбора тысячелистника	
№ образца	Места сбора
1	Вагоностроительный завод
2	ТЭЦ-1
3	ТЭЦ-3
4	Лакокрасочный завод
5	Полиграфический комбинат детской литературы
6	Аптечная форма ЗАО «Здоровье»

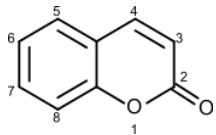
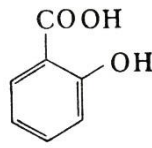
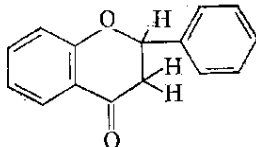
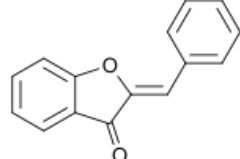
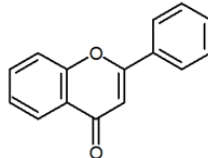
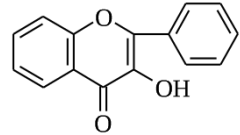
Электронные спектры поглощения водных и спиртовых (96 %) экстрактов тысячелистника были записаны на спектрометре УФ- и видимого диапазонов «Evolution Array» фирмы «Thermo Scientific». Навеску сырья экстрагировали при соотношении сырья и экстрагента 1:100 на кипящей водяной бане с обратным холодильником в течение 30 мин. Спиртовое и водное извлечения фильтровали, после чего проводили серию разбавлений полученных экстрактов. В результате подбора оптимальных значений оптической плотности для спиртовых и водных экстрактов тысячелистника были выбраны следующие соотношения навески и растворителя: 1:3000 и 1:1000 соответственно. Спектры регистрировали в диапазоне 200–800 нм в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Кинетику взаимодействия радикала 1.1-дифенил-2-пикрилгидразида (ДФПГ) с антиоксидантами спиртовых экстрактов тысячелистника исследовали на основе метода, предложенного в работе [15], с использованием УФ-спектрометра «Perkin Elmer LAS» (Германия). Для изучения антиоксидантной активности наблюдали снижение оптической плотности радикала ДФПГ после его добавления к экстракту тысячелистника в начале реакции (первые 10 мин) при фиксированной длине волны ($\lambda=517$ нм). В кювету вводили 0.4 мл экстракта, 0.4 мл 0.4 М раствора уксусной кислоты в этаноле и 2,4 мл $7.61 \cdot 10^{-5}$ М раствора ДФПГ в этаноле и быстро перемешивали содержимое кюветы. Кислота значительно снижает скорость реакции, облегчая проведение кинетических исследований [15].

По литературным данным в составе тысячелистника обыкновенного потенциальными антирадикальными антиоксидантами являются дубильные вещества, кумарины, флавоноиды (флаваноны, флавоны, флавонолы, ауроны и др.), фенолкарбоновые кислоты [16].

Известно, что отдельные группы фенольных соединений различаются по спектральным характеристикам (табл. 2).

Таблица 2

Отнесение полос поглощения некоторых фенольных соединений
в УФ- и видимой областях [17]

Группа соединений	Общая формула группы фенольных соединений [18, 19]	Основной максимум полосы поглощения, нм	Дополнительный максимум, нм
Кумарины		220–230, 310–350	≈260 (30%), ≈300 (30%)
Оксибензойные кислоты		235 – 270, 290 – 305	300 – 350
Флаваноны		275–290, 290–330	310–330 (30%)
Ауроны		390–430	240–270 (32%)
Флавоны		250–270, 310–350	-
Флавонолы		250–270, 350–390 (3- гликозиды: 330–360 нм)	≈300 (40%)

Для идентификации фенольных соединений были записаны электронные спектры поглощения экстрактов образцов тысячелистника в области длин волн 200–500 нм (рис.1).

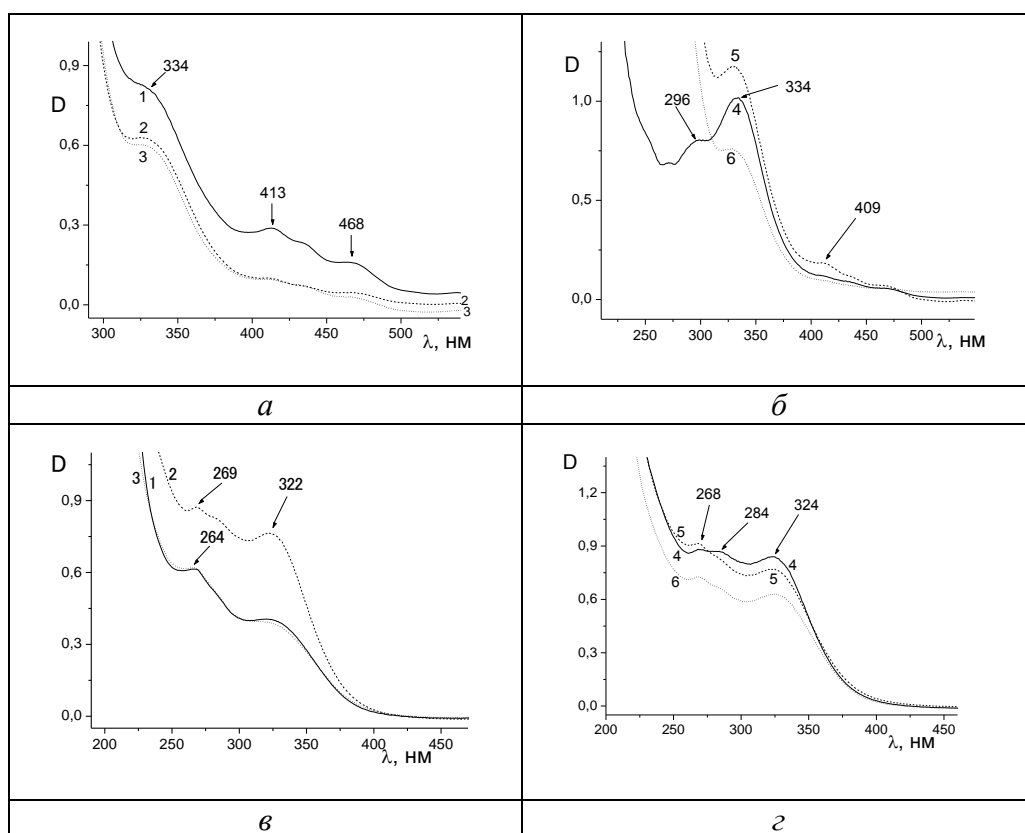


Рис. 1. Электронные спектры поглощения спиртовых (а, б) и водных экстрактов (в, г) тысячелистника обыкновенного: а, в – образцы №1–3; б, г – №4–6 в табл. 1

Фенольный состав спиртовых и водных экстрактов тысячелистника довольно разнообразен: присутствие флавонов, кумаринов в обоих экстрактах подтверждается появлением соответствующих полос поглощения $\lambda_{\text{max}} \sim 334$ нм, $\lambda_{\text{max}} \sim 322\text{--}324$ нм. Однако, кроме названных групп фенольных соединений, максимум $\lambda_{\text{max}} \sim 334$ нм характерен также поглощению 3-гликозидов, а $\lambda_{\text{max}} \sim 322\text{--}324$ нм – поглощению флаванонов.

В спектрах поглощения всех образцов водных экстрактов тысячелистника содержатся флавонолы ($\lambda_{\text{max}} \sim 264\text{--}269$ нм). Во всех образцах спиртовых экстрактов наблюдаются полосы поглощения с максимумами $\lambda_{\text{max}} \sim 406\text{--}413$ нм, что указывает на присутствие ауруонов.

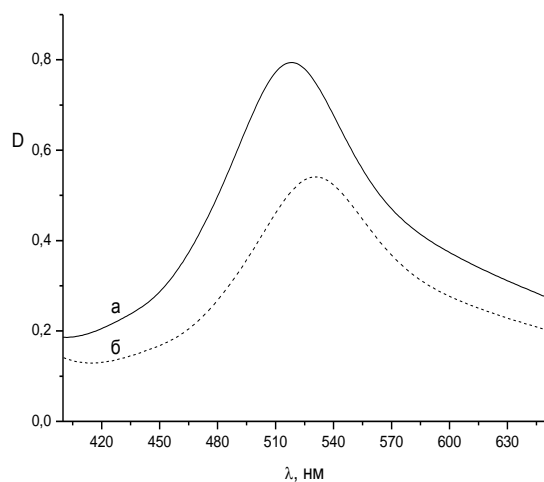
В спектрах водных экстрактов полосы поглощения в этой области отсутствуют, так как экстракция определенных групп фенольных соединений определяется растворителем.

В электронных спектрах поглощения образца №4, собранного у лакокрасочного завода, наблюдаются полосы, характерные флаванонам, однако в зависимости от используемого растворителя меняется положение полосы. Так, в спектрах водных экстрактов наблюдается сдвиг максимумов в сторону меньших длин волн по сравнению с максимумами в соответствующих диапазонах спектров спиртовых экстрактов: с $\lambda_{\text{max}} \sim 296$ нм на $\lambda_{\text{max}} \sim 284$ нм. Это можно объяснить некоторым различием в химической структуре флаванонов анализируемых экстрактов.

Интенсивность полосы поглощения в электронных спектрах, полученных для образцов № 4 (табл. 1), практически не меняется при переходе от одного растворителя к другому. Следовательно, тысячелистник обыкновенный менее устойчив к загрязнениям лакокрасочного завода.

С помощью метода УФ-спектроскопии также была исследована антиоксидантная активность фенольных соединений спиртовых экстрактов тысячелистника.

При взаимодействии с антирадикальными антиоксидантами ДФПГ переходит в нерадикальную форму, что сопровождается исчезновением максимума полосы поглощения на длине волны $\lambda=517$ нм, ответственной за наличие радикала ДФПГ в образце [15].



Р и с . 2. Электронные спектры поглощения спиртового раствора стабильного радикала ДФПГ: спектр а был получен в день снятия кинетических кривых реакций ДФПГ с экстрактами образцов № 1–3, спектр б – спустя несколько дней с оставшимися образцами

На рис. 2 приведены спектры поглощения спиртового раствора стабильного радикала ДФПГ, записанные в разное время. При этом наблюдается сдвиг максимума полосы поглощения радикала ДФПГ с $\lambda=517\text{нм}$ на $\lambda=530\text{нм}$. Данный факт учитывался в оценке антиоксидантной активности фенольных соединений экстрактов тысячелистника в отношении радикала ДФПГ.

На рис. 3 представлены кинетические кривые уменьшения оптической плотности радикала ДФПГ в результате его взаимодействия с антиоксидантами экстрактов образцов тысячелистника.

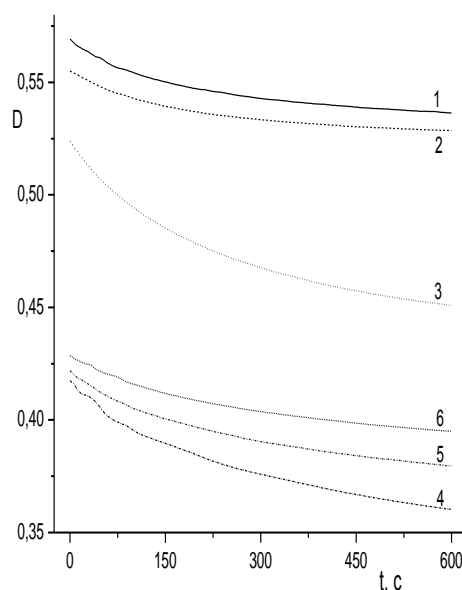


Рис. 3. Изменение оптической плотности полосы поглощения 517 нм во времени для спиртовых экстрактов тысячелистника обыкновенного: образцы №1– 6 (табл. 1)

В связи с тем, что скорость взаимодействия фенольных антиоксидантов экстрактов тысячелистника с радикалом ДФПГ оказалась различной (рис. 3), а также учитывая, что в стрессовых для растения ситуациях (в том числе антропогенного характера) увеличивается количество фенольных антиоксидантов, вероятно, их активность в отношении радикала ДФПГ также определяется степенью стресса растений. Таким образом, антиоксиданты образцов № 3 и 4 (табл. 1) обладают более высокой антирадикальной активностью (особенно образец № 3), что указывает на негативное влияние загрязнений ТЭЦ-3 и лакокрасочного завода на тысячелистник.

Таким образом, в ходе анализа было отмечено различное содержание фенольных соединений в образцах в зависимости от места сбора и экстрагента. Установлено, что в стрессовых для тысячелистника условиях (в особенности под влиянием загрязнений лакокрасочного завода и ТЭЦ-3) увеличивается количество фенольных соединений, усиливается антиоксидантная активность. Проведенное исследование позволяет сделать вывод о том, что степень стрессового воздействия неблагоприятных факторов среды, в том числе промышленных загрязнений, на растительный организм можно оценить, используя данные о содержании фенольных соединений, основных биологически активных веществ в составе растений и их антиоксидантной активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности, проект № 4.1325.2014/к; при поддержке Инжинирингового центра ТвГУ «Зелёная химия» и Немецко-Российского Междисциплинарного Научного Центра «German-Russian Interdisciplinary Science Center» (G-RISC) (проект С-2015а-2), финансируемого Германской службой академических обменов (DAAD). Эксперимент проведён на оборудовании лаборатории спектроскопии ЦКП ТвГУ и Свободного университета Берлина.

Авторы выражают благодарность Экарту Рюлю – профессору Свободного университета Берлина за оказанную помощь в работе.

Список литературы

1. Майснер А. Д. Жизнь растений в неблагоприятных условиях. Минск: Высш. шк., 1981. 98 с.
2. Мерзляк М.Н. // Физиология растений. 1989. Т. 6. С. 25–30.
3. Скулачев В.П. // Соросовский образовательный журнал. 1996 . № 3. С. 4–10.
4. Колупаев Ю.Е. // Вестн. Харьк. нац. аграр. ун-та. Сер. Биология. 2007. Вып. 3(12). С. 6–26.
5. Чупахина Г.Н., Масленников П.В., Скрыпник Л.Н. Природные антиоксиданты (экологический аспект): монография. Калининград: Изд-во БФУ им. И. Канта, 2011. 111с.
6. Alonso R., Elvira S., Castillo F.J., Gimeno B. S. // Cell and Environment. 2001 V. 24. P. 905–916.
7. Граскова И.А., Боровский Г.Б., Колесниченко А.В., Войников В.К. // Физиология растений. 2004. Т. 51, № 5. С. 692–697.
8. Запрометов М.Н. Биохимия катехинов. М.: Наука. 1964. 295 с.
9. Halliwell B., Schabach R., Loliger J., Aruoma O. J. // Chem Toxic., 1995. V. 33, №7. P. 601
10. Федорова А. И., Никольская А.Н. Практикум по экологии и охране окружающей среды. М.: ВЛАДОС, 2001. 288 с.

11. Калинкина Г.И., Дембицкий А.Д., Березовская Т.П. // Химия растительного сырья. 2000. № 3. С. 13–18.
12. Лекарственное растительное сырье: Государственные стандарты Союза ССР. М.: Изд-во стандартов, 1980. 196 с.
13. Государственная ФАРМАКОПЕЯ СССР. Общие методы анализа: (Лекарственное растительное сырье). М.: «Медицина», 1990. Вып. 2.
14. Справочник по лекарственным растениям / А. М. Задорожный, А. Г. Кошкин, С. Я. Соколов и др. М.: Лесн. пром-сть, 1988. 415 с.
15. Волков В.А., Пахомов П.М. // Вестник ТвГУ. Серия: Биология и экология Тверь, 2007, №5. С. 64 – 67.
16. Растительные ресурсы России и сопредельных государств: Ч. 1: Семейства Lysorodiaceae – Euphorbiaceae, ч. 2: Дополнения к 1 – 7-му томам. СПб., 1996.
17. Harborne J. B. Biochemistry of Phenolic Compounds. New York: Academic Press, 1964.
18. Семенов А.А. Очерк химии природных соединений / А.А. Семенов. – Новосибирск: Наука, 2000. 664 с.
19. Беляева Л. А. Биохимия растений: тексты лекций по разделу «Растительные вещества вторичного происхождения» для студентов биологического факультета. Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2009. 108 с.

THE RESEARCH OF THE QUALITY COMPOSITION AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF YARROW PHENOLIC COMPOUNDS UNDER CONDITIONS OF TVER'S INDUSTRIAL POLLUTION

N. A. Solovyeva, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov

Tver State University

Using a method UV spectroscopy, the quality analysis of phenolic compounds in extracts of yarrow growing in Tver's industrial areas was done. The antioxidant activity of polyphenols of yarrow ethanol extracts against a stable radical DPPH was investigated. It is established that the amount of plant antioxidants and their activity depend on the collection site of the studied plants.

Keywords: yarrow (*Achillea millefolium*), phenolic compounds, antioxidant activity, DPPH, UV spectroscopy.

Об авторах:

СОЛОВЬЕВА Наталья Алексеевна – аспирант 1 года обучения кафедры физической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: nattinata@mail.ru

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, ведущий инженер лаборатории спектроскопии ЦКП ТвГУ, e-mail: sveta_khizhnyak@mail.ru

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии Тверского государственного университета, e-mail: pavel.pakhomov

УДК 544.344.3

КОРРЕЛЯЦИЯ ДАННЫХ О ПАРОЖИДКОСТНОМ РАВНОВЕСИИ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ СОЛИ АММОНИЯ И ФОСФОНИЯ, С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ МОДЕЛИ UNIFAC

А.Н. Евдокимов, А.В. Курзин

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

Высшая школа технологии и энергетики, кафедра органической химии

Электролитная модель UNIFAC использована для описания парожидкостного равновесия в системах, содержащих смешанный растворитель и четвертичную аммониевую (и фосфониевую) соль. Среднее абсолютное отклонение расчетных данных от экспериментальных значений по мольному содержанию растворителей в паровой фазе составило 0.004–0.006.

Ключевые слова: равновесие жидкость–пар, четвертичные соли аммония и фосфония, электролитная модель UNIFAC.

Исследование термодинамических свойств солевых систем является важной и актуальной задачей физической химии растворов. Добавление солей применяется в технологических процессах очистки и разделения веществ – солевой экстракции и ректификации. Для водно-органических и смешанных органических солевых систем в литературе приводятся данные о растворимости и коэффициентах активности в широком интервале концентраций и температур. Среди тройных систем с одним нелетучим компонентом (солью) систематически изучены многие растворы неорганических солей.

Особый интерес вызывают растворы солей, имеющих объемные органические катионы или (и) анионы, в том числе и потому, что многие такие соли (в отличие от неорганических солей) хорошо растворимы в органических растворителях. В огромном многообразии литературных данных о фазовых равновесиях в электролитсодержащих растворах имеются немногочисленные сведения о парожидкостном равновесии в тройных системах на основе смешанного растворителя, содержащие четвертичные аммониевые [1–11] и фосфониевые соли [12]. Полуэмпирические модели достаточно широко используются для анализа и прогнозирования разнообразных физико-химических свойств реальных жидкофазных систем. Их применение чрезвычайно важно для решения многих задач связанных, например, с разделением, концентрированием и очисткой веществ, а также некоторых других технологических процессов, оптимизация которых требует знания

параметров парожидкостных равновесий. Для расчета фазовых равновесий в системах, состоящих из смешанного растворителя и электролитов, предложено несколько моделей, основанных на концепциях локального состава или группового вклада. При этом для тройных систем, содержащих четвертичные аммониевые и фосфониевые соли, наиболее часто используется электролитная модель NRTL [13]. В настоящей работе более точная электролитная модель UNIFAC [14] использована для корреляции экспериментальных данных о парожидкостном равновесии в тройных системах, содержащих вышеуказанные органические соли. Эта модель группового вклада основывается на сочетании классической модели UNIFAC [15] с теорией Дебая–Хюккеля.

Экспериментальные данные о парожидкостном равновесии для тройных систем, содержащих четвертичные соли аммония и фосфония: ацетонитрил – вода – бромид тетрапропиламмония, метанол – толуол – тетрафенилборат тетрабутиламмония, метанол – толуол – хлорид трифенилбензилфосфония и метанол – бензол – хлорид тетрафенилфосфония, взяты из литературы [6; 7; 12; 16]. Геометрические (R_i и Q_i) и энергетические параметры (a_{ij}) электролитной модели UNIFAC для рассматриваемых систем, рассчитанные на основании собственных опубликованных экспериментальных данных, приведены в табл. 1–3.

Т а б л и ц а 1

Параметры (a_{ij} , R_i и Q_i) электролитной модели UNIFAC для системы
ацетонитрил – вода – бромид тетрапропиламмония

a_{ij}, K						
	H_2O	CCN	$(C)_3N$	CH_2	Br^-	
H_2O	0.0	112.60	304.0	300.0	-1058.6	
CCN	242.8	0.0	-354.10	24.82	541.87	
$(C)_3N$	-598.8	-354.1	0.0	-83.98	-736.17	
CH_2	1318.0	597.0	206.6	0.0	-673.8	
Br^-	-372.5	-2877.78	498.45	3106.4	0.0	
R_i u Q_i						
	H_2O	CH_3CN	CH_2N^+	CH_3	CH_2	Br^-
R_i	0.92	1.8701	0.648	0.9011	0.6744	1.2331
Q_i	1.40	1.7240	0.420	0.8480	0.5400	1.1510

Таблица 2

Параметры (a_{ij} , R_i и Q_i) электролитной модели UNIFAC для системы
метанол – толуол – тетрафенилборат тетрабутиламмония

a_{ij}, K							
	ACH	CH_3OH	$(C)_3N$	CH_2	$(Ph)_4B^{\cdot}$		
ACH	0.0	637.3	90.49	-11.12	344.3		
CH_3OH	-50.0	0.0	53.9	16.51	-76.12		
$(C)_3N$	-223.9	-406.8	0.0	-83.98	467.9		
CH_2	61.13	697.2	206.6	0.0	211.2		
$(Ph)_4B^{\cdot}$	-486.7	2131.1	-570.9	-722.24	0.0		
R_i u Q_i							
	$ACCH_3$	ACH	CH_3OH	CH_2N^+	CH_3	CH_2	$(Ph)_4B^{\cdot}$
R_i	0.9011	0.5313	1.4311	0.648	0.9011	0.6744	3.53
Q_i	0.8480	0.400	1.4322	0.420	0.8480	0.5400	3.79

Таблица 3

Параметры (a_{ij} , R_i и Q_i) электролитной модели UNIFAC для систем
метанол – толуол – хлорид трифенилбензилфосфония
и метанол – бензол – хлорид тетрафенилфосфония

a_{ij}, K							
	$ACCH_2$		ACH	CH_3OH	CH_2P	ACP	Cl
$ACCH_2$	0.0		-146.8	603.2	218.6	-4122.9	569.2
ACH	167.0		0.0	637.3	-96.4	337.4	486.3
CH_3OH	-44.5		-50.0	0.0	875.8	-42.1	102.8
CH_2P	129.7		-1711.2	288.6	0.0	417.7	3707.3
ACP	55.8		610.8	-940.1	602.4	0.0	-703.8
Cl	-901.4		-1106.5	7604.5	471.5	68.4	0.0
R_i u Q_i							
	$ACCH_3$	$ACCH_2$	ACH	CH_3OH	CH_2P^+	ACP^+	Cl
R_i	0.9011	1.0396	0.5313	1.4311	1.14	1.02	0.9861
Q_i	0.8480	0.660	0.400	1.4322	1.08	0.93	0.9917

Средние абсолютные отклонения расчетных и экспериментальных значений мольных долей растворителей в паровой фазе при использовании электролитной модели UNIFAC составили 0,004–0,007 (таблица 4).

Т а б л и ц а 4

Расчет парожидкостного равновесия в системах, содержащих органические аммониевые и фосфониевые соли, с помощью электролитной модели UNIFAC

Система	Кол-во эксп. значений	Среднее абсолютное отклонение расчетных данных от экспериментальных значений по мольному содержанию растворителя в паровой фазе, $ \Delta y ^a$
ацетонитрил – вода – бромид тетрапропиламмония	64	0.004
метанол – толуол – тетрафенилборат тетрабутиламмония	24	0.006
метанол – толуол – хлорид трифенилбензилфосфония	60	0.006
метанол – бензол – хлорид тетрафенилфосфония	24	0.006

Примечание: $^a |\Delta y| = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_{i,1}(\text{эксп.}) - y_{i,1}(\text{расч.})|$, где n – количество

экспериментальных точек

Согласно литературным данным аналогичные абсолютные отклонения для электролитной модели NRTL составили 0.008–0.010. Таким образом, электролитная модель UNIFAC может быть использована с высокой точностью для корреляции и предсказания фазовых равновесий в электролитных системах, содержащих органические аммониевые и фосфониевые соли.

Список литературы

1. Burns J.A., Furter W.F. // Adv. Chem. Ser. 1976. V. 155, Chapter 8. P. 99–127.
2. Slusher J.T., Decker K.J., Liu H., Vega C.A., Cummings P.T., O'Connell J.P. // J. Chem. Eng. Data. 1994. V. 39, № 3. P. 506–509.
3. Slusher J.T., Cummings P.T., Hu Y., Vega C.A., O'Connell J.P. // J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40, № 4. P. 792–798.

4. Lee L.-S., Huang M.-Y., Hsu H.-L. // J. Chem. Eng. Data. 1999. V. 44, № 3. P. 528–531.
5. Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Poltoratskiy G.M., Platonov A.Yu., Gusev V.E., Golubeva Yu.M. // J. Chem. Eng. Data. 2004. V. 49, № 2. P. 208–211.
6. Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Antipina V.B., Pavlova O.S. // J. Chem. Eng. Data. 2006. V. 51, № 4. P. 1361–1363.
7. Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Antipina V.B., Pavlova O.S. // J. Chem. Eng. Data. 2008. V. 53, N 6. P. 1411–1413.
8. Yang C., Ma S., Yin X. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56, № 10. P. 3747–3751.
9. Yang C., Yin X., Ma S. // J. Chem. Eng. Data. 2012. V. 57, № 1. P. 66–71.
10. Yang C., Sun F., Ma S., Yin X., Zeng H. // J. Chem. Eng. Data. 2012. V. 57, № 10. P. 2696–2701.
11. Yang C., Zeng H., Yin X., Ma S., Sun F., Li Y., Li J. // J. Chem. Thermodyn. 2012. V. 53. P. 158–166.
12. Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Antipina V.B., Pavlova O.S., Gusev V.E. // J. Chem. Eng. Data. 2007. V. 52, № 6. P. 2174–2176.
13. Mock B., Evans L.B., Chen C.-C. // AIChE J. 1986. V. 32, № 10. P. 1655–1664.
14. Kikic I., Fermeglia M., Rasmussen P. // Chem. Eng. Sci. 1991. V. 46, № 11. P. 2775–2780.
15. Fredenslund A., Gmehling J., Rasmussen P. Vapor–liquid equilibria using UNIFAC. A group contribution method. Amsterdam: Elsevier, 1977. 380 p.
16. Франчук В.Б. Фазовые равновесия в системах на основе солей с объемными органическими ионами: дис. ... канд. хим.наук. СПб.: СПбГТУП, 2008. 132 с.

CORRELATION OF VAPOUR-LIQUID EQUILIBRIUM DATA IN THE TERNARY SYSTEMS CONTAINING QUATERNARY AMMONIUM AND PHOSPHONIUM SALTS WITH AN ELECTROLYTE UNIFAC MODEL

A.N. Evdokimov, A.V. Kurzin

Saint-Petersburg State University of Industrial Technologies and Design
High School of Technology and Energetic

The electrolyte UNIFAC model was effectively used for the correlation of vapour-liquid equilibrium data in the systems containing mixed solvent and quaternary ammonium or phosphonium salt. Mean absolute deviations of solvent mole fraction in vapour phase were 0.004-0.006.

Key words: *Vapour-Liquid Equilibrium, Quaternary Ammonium and Phosphonium Salts, Electrolyte UNIFAC Model.*

Об авторах:

ЕВДОКИМОВ Андрей Николаевич – кандидат химических наук, доцент высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, e-mail: eanchem@mail.ru.

КУРЗИН Александр Вячеславович – кандидат химических наук, доцент высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, e-mail: zakora@mail.ru.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547-326; 544.723.2

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОЛИГОМЕРНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

**Л.И. Ворончихина, О.Е. Журавлёв, Н.И. Кротова, Ю.А. Орликова,
Е.В. Рыбаков**

Тверской государственный университет
Кафедра органической химии

Радикальной полимеризацией метакриловой кислоты в присутствии высших спиртов и их фракций в качестве телогенов синтезировано 8 образцов олигомеров метакриловой кислоты со степенью полимеризации от 49 до 156. Полученные олигомеры принадлежат к классу высокомолекулярных поверхностно-активных веществ.

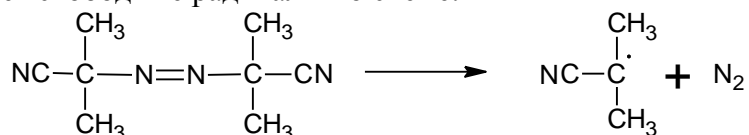
Ключевые слова: *поверхностно-активные вещества, олигомеры, телогены, полимеризация.*

Большинство традиционных поверхностно-активных веществ (ПАВ) являются низкомолекулярными продуктами, хотя в настоящее время проявляется повышенный интерес к высокомолекулярным ПАВ. Эти соединения широко используются как стабилизаторы природных и синтетических дисперсных систем, а в последнее время – как оболочки микрокапсул, хотя эта группа высокомолекулярных ПАВ ещё мало изучена. Микрокапсулы, начав свой путь от копировальной бумаги, сейчас успешно используются в фармации, ракетной технике, косметике, для приготовления удобрений и т.д. [1; 2].

Промежуточными соединениями между низкомолекулярными и высокомолекулярными ПАВ являются олигомерные ПАВ (анионные и неионогенные), которые используются в текстильной промышленности и в основном в производстве химических волокон. В данной отрасли остаются актуальными задачи повышения прочности, упругости, антистатичности, адгезии, крашиваемости волокон, эффективности замасливания, аппретирования готовых тканей и др. Эти задачи могут быть решены за счёт применения новых олигомерных ПАВ. Как правило, такие соединения получают обычно на основе соединений винилового ряда, в основном метакрилата и акрилонитрила [3; 4].

В настоящей работе представлены результаты по синтезу и свойствам олигомерных ПАВ на основе метакриловой кислоты. Исследованы условия получения олигомеров метакриловой кислоты

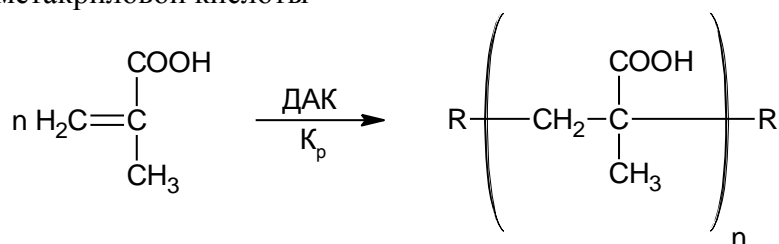
реакцией радикальной полимеризации в присутствии высших спиртов и их фракций в качестве телогенов-регуляторов молекулярной массы. Было изучено 8 образцов олигомеров метакриловой кислоты в условиях различного соотношения реагентов. Реакцию проводили при 90–95 °С; в качестве радикального инициатора использовали динитрил 2-азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК), который под действием температуры генерирует свободные радикалы по схеме:



Из высших спиртов и их фракций были использованы: додеканол и октанол и фракции спиртов (C₇H₁₅-C₉H₁₉)ОН (C₁₀H₂₁-C₁₈H₃₇)ОН и оксиэтилированный спирт синтанол А-3 (моноалкиловый эфир полиэтиленгликоля на основе первичных жирных спиртов).

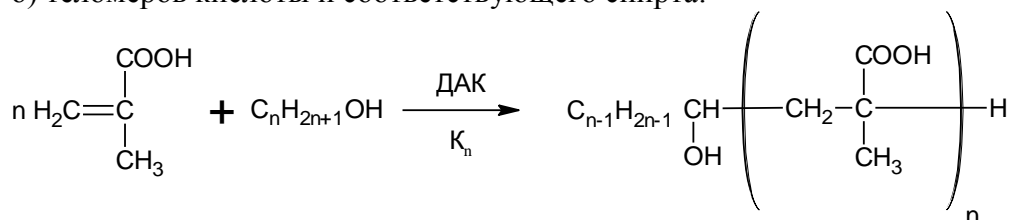
Выделение полученных олигомеров от непрореагировавших исходных веществ осуществляли экстракцией последних эфиром. Чистоту продукта контролировали по данным ИК-спектроскопии и определением кислотного числа; содержание основного вещества определяли методом нейтрализации [5]. Полимеризацию проводили в среде толуола; соотношение метакриловой кислоты и телогена в шести синтезах было 5:1; олигомер (1) был синтезирован полимеризацией без растворителя при мольном соотношении 1:5, а олигомер (3) синтезирован полимеризацией кислоты в толуоле в отсутствие телогена и представлял собой полиакриловую кислоту (ПМАК). Условия синтеза олигомеров представлены в табл. 1.

При радикальной полимеризации в среде высшего жирного спирта возможно образование следующих продуктов
а) полиметакриловой кислоты



где R—остаток инициатора

б) теломеров кислоты и соответствующего спирта:



В литературе [6] указывается, что в случае радикальной полимеризации мономеров в присутствии спиртов происходит полимеризация, если константа передачи цепи полимера на растворитель (K_n) на три порядка меньше константы роста цепи полимера (K_p). В случае если $K_n \geq K_p$ то предпочтительнее реакция теломеризации. Данные по определению кислотного числа указывают на то, что в реакциях образуются олигомеры с различной степенью полимеризации, n .

Таблица 1

Условия синтеза олигомеров

№ образца	Телоген, г	Мономер, МАК, г	Молярное соотношение мономер:телоген	Растворитель, толуол, мл	ДАК, г	Выход, %
1	додециловый спирт, 112.8	10.4	1:5	-	0.246	94
2	додециловый спирт, 4.5	10.6	5:1	124.9	0.246	93
3	-	10.6	-	129.9	0.246	98
4	додециловый спирт, 13.5	31.8	5:1	374.8	0.738	96
5	синтанол А-3, 28.1	42.4	5:1	487.1	0.988	99
6	октиловый спирт, 12.6	39.4	5:1	505	0.988	94
7	фракция спиртов C ₇ -C ₉ , 16.05	42.4	5:1	501	0.988	95
8	фракция спиртов C ₁₀ -C ₁₈ , 28.63	42.4	5:1	486.5	0.988	94

В ИК-спектрах обнаружены характерные полосы поглощения валентных колебаний алифатических групп, принадлежащие углеводородному радикалу ν , см^{-1} : 2950; 2930; 2850. В области 1700 см^{-1} наблюдается полоса поглощения карбонильной группы в карбоксиле и в области $3000\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ имеется полоса поглощения валентных колебаний гидроксильной группы, ν_{OH} .

Таким образом, при проведении полимеризации в выбранных нами условиях (молярное соотношение кислота:телоген 5:1; концентрация кислоты ~8.6% концентрация телогена – 27%, концентрация ДАК – 0.2%, растворитель толуол, температура реакции 90°C) в случае получения образцов № 2–8 предпочтительнее идёт

полимеризация с образованием олигомеров со степенью полимеризации от 156 до 49. Те же результаты получены и при проведении синтеза №1 (мольное соотношение кислота:спирт 1:5; концентрация кислоты ~8.4%, концентрация: телогена – 91.4%, ДАК – 0,2%, без растворителя). Определение кислотных чисел у олигомеров указывает на то, что их величины изменяются в пределах от 521.32 у олигомера № 3 до 597.7 мг/Г_{кон} у олигомера № 2 и эти значения сравнимы со значением кислотного числа у полиметакриловой кислоты, 521.32.

Для всех синтезированных олигомеров была определена кинематическая вязкость 1%-ных водных растворов и средневязкостная молекулярная масса олигомеров. Кинематическую вязкость η определяли на основании полученных данных о времени истечения 1%-ных водных растворов. Физико-химические свойства синтезированных олигомеров представлены в табл. 2. Наибольшей кинематической вязкостью обладает олигомер № 1. Для вычисления средней молекулярной массы были использованы результаты [5], для расчёта средневязкостной молекулярной массы полиметакриловой кислоты в водных растворах. Показано, что молекулярная масса олигомеров изменяется в пределах от 13400 у образца № 1 до 4200 у образца № 5 и подтверждает то, что синтезированные продукты – олигомеры; рН среды 1%-ных водных растворов олигомеров практически одинакова и находится в пределах от 3.1 до 2.95. Олигомеры хорошо растворяются в полярных растворителях и не растворяются в неполярных.

Таблица 2

Физико-химические свойства олигомеров

№ образца	Кислотное число, мг/г	Кинематическая вязкость 1% водных растворов,	Средневязкостная молекулярная масса $M_m \cdot 10^{-3}$	Средняя степень полимеризации, n	рН 1% растворов
1	553.46	1.054	13.4	156	3.1
2	593.68	1.0109	7.5	88	2.95
3	521.32	1.04	9.9	115	2.95
4	546.28	1.012	7.8	90	3.0
5	531.79	0.991	4.2	49	3.05
6	569.44	1.008	4.73	54.9	3.05
7	563.06	0.994	4.69	54.6	3.0
8	566.94	1.0097	7.3	85	2.95

Были исследованы поверхностно-активные свойства 1%-ных водных растворов синтезированных олигомеров: поверхностное натяжение на границе раздела раствор-воздух (σ , метод наибольшего

давления пузырька), пенообразование и пеноустойчивость (A_0 , Y), смачиваемость на полиэфирной и полиамидной плёнках (θ) (табл. 3).

Таблица 3

Поверхностно-активные свойства 1%-ных водных растворов олигомеров

№ образца	Поверхностное натяжение, σ , мН/м	Пенообразование, A_0 , %	Пеноустойчивость, Y	Краевой угол смачивания, θ° на	
				Полиамидная пленка	Полиэфирная пленка
1	62.73	125	0.46	50	58
2	57.11	-	-	44	52
3	63.29	-	-	47	56
4	61.32	-	-	44	54
5	50.82	160	0.45	42	46
6	51.03	85	0.84	46	50
7	49.95	100	0.7	42	48
8	54.65	105	0.24	46	52
В о д а	72.75	-	-	42	62

Полученные данные свидетельствуют о том, что олигомеры являются поверхностно–активными веществами, и снижение σ для них лежит в пределах 49–62 мН/м. Была изучена зависимость поверхностного натяжения от молекулярной массы олигомеров; отмечена тенденция снижения σ с увеличением молярной массы (табл. 4). Это подтверждает результаты [7], авторы которой получили обратно пропорциональную зависимость $\Delta\sigma$ от \sqrt{n} для полиметакриловой кислоты (ПМАК), где n – степень полимеризации от 500 до 8000.

Наибольшим пенообразованием характеризуется олигомер № 5 – 160%; пеноустойчивость лежит в пределах 0.24–0.84 и самой высокой является у образца № 6 (табл. 3).

Краевой угол смачивания для растворов олигомеров на полиамидной (гидрофобная поверхность) плёнке больше или равен углу смачивания воды; на полиэфирной плёнке (гидрофильная поверхность) образцы снижают угол смачивания воды на 4–16°. По результатам (табл. 6) были построены зависимости поверхностного натяжения водных растворов олигомеров от логарифма концентрации, определены критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) и поверхностная активность. ККМ синтезированных олигомеров изменяется в пределах 1–5.6 г/л; поверхностная активность 0.35–3.88 (табл. 4). Наибольшей

поверхностной активностью обладает олигомер № 5, имеющий низкую молекулярную массу.

Таблица 4
ККМ и поверхностная активность синтезированных олигомеров

№ образца	ККМ, г/л	$\frac{\eta \cdot M^2}{K^2} \cdot 10^{-3}$
1	3.55	0.35
2	2.51	1.69
3	1.12	2.95
4	2.51	1.3
5	3.55	3.88
6	1	1.75
7	1.12	2.05
8	5.6	1.29

Экспериментальная часть

Синтез олигомера №1

В трёхгорлую колбу, снабжённую мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают 112.8 г додецилового спирта. При температуре 53–55 °С к додециловому спирту добавляют радикальный инициатор ДАК в количестве 0.246 г (0.2% от общего веса). Несколько минут производится перемешивание раствора, и затем по каплям в реакционную колбу приливают метакриловую кислоту в количестве 10.4 г, что соответствует молярному соотношению кислота:спирт 1:5.

После добавления всей кислоты капельная воронка заменяется обратным холодильником и температуру реакционной массы поднимают до 90–95 °С. При 89–90 °С в колбе появляется белый осадок. По истечении 40 минут реакция заканчивается. Полученный продукт был отфильтрован, тщательно промыт серным эфиром и высушен в пистолете Фишера над P₂O₅ при температуре 56 °С. Полученный продукт представляет собой порошкообразное белое вещество. Выход продукта составляет 94% (от количества взятой в реакцию метилакриловой кислоты). Условия синтеза всех олигомеров представлены в табл. 3.

Синтез олигомеров № 2, 4–8

В трёхгорлую колбу, снабжённую мешалкой, термометром и капельной воронкой помещают 108.3 г толуола (растворитель) и 4.5 г додецилового спирта. Температуру поднимают до 55–60 °С. При этой температуре к реакционной массе добавляют 0.246 г радикального инициатора ДАК-динитрил-азо-бис-изомасляной кислоты (0.2% от общего веса). Несколько минут производится перемешивание раствора, и затем по каплям в реакционную колбу приливают метакриловую кислоту в количестве 10.6 г. Это соответствует молярному

соотношению кислота:спирт 5:1. Капельная воронка заменяется обратным холодильником и температуру реакционной массы поднимают до 90–95 °С. При 89–90 °С в колбе появляется белый осадок, вязкость реакционной массы увеличивается. Реакция заканчивается через 40 минут. Полученный продукт отфильтровали, тщательно промывали серным эфиром на воронке Бюхнера и сушили в пистолете Фишера над пятиокисью фосфора при температуре 56 °С в течение 6 часов. Полученный продукт представляет собой порошкообразное белое вещество. Выход продукта составляет 93% (от количества взятой в реакцию МАК).

Синтез олигомера № 3

В трёхгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой загружают 112.6 г толуола (растворитель). Температуру поднимают до 53–55 °С и добавляют ДАК в количестве 0.246 г (0.2% от общего веса). Несколько минут производится перемешивание раствора, и затем по каплям в реакционную колбу приливают МАК в количестве 10.6 г. Капельная воронка заменяется обратным холодильником и температуру реакционной массы поднимают до 90–95 °С. При 90 °С в колбе появляется белый осадок. По истечении 50 минут реакция заканчивается. Полученный продукт отфильтровывают, тщательно промывают серным эфиром на воронке Бюхнера и сушат в пистолете Фишера над пятиокисью фосфора при температуре 56 °С в течение 6 часов. Полученный продукт представляет собой порошкообразное белое вещество. Выход продукта составляет 98% (от количества взятой в реакцию МАК).

Определение содержания основного вещества методом нейтрализации.

В сухую взвешенную колбу на 100 мл вливают 25–30 мл дистиллированной воды и взвешивают её на аналитических весах. Добавляют около 1 г испытуемого вещества и колбу снова взвешивают. Разность весов даёт навеску. Её титруют раствором щелочи в присутствии фенолфталеина. Содержание вещества x в процентах рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{Y \times K \times Z}{a} \times 100\% ,$$

где Y – количество 0.5 н. водного раствора щелочи, пошедшее на титрование, мл; K – поправочный коэффициент 0.5 н. водного раствора щелочи; a – навеска веществ, г; Z – количество кислоты, соответствующее 1 мл 0.5 н. раствора щелочи, г для МАК = 0.043.

Выводы

1. Радикальной полимеризацией метакриловой кислоты в присутствии высших спиртов и их фракций в качестве телогенов синтезировано 8 образцов олигомеров метакриловой кислоты.

2. Установлены оптимальные параметры синтеза олигомеров: соотношение кислота:телоген 5:1, температура 90 °С. Выход олигомеров количественный.
3. Показано, что в оптимальных условиях синтеза образуются олигомеры со степенью полимеризации от 49 до 156. Теломеры в данных условиях не образуются.
4. Найдено, что синтезированные олигомеры являются поверхностно-активными веществами и снижают поверхностное натяжение воды в пределах 49–55 мН/м.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части Государственного задания в сфере научной деятельности (проект №4.1325.2014/К).

Список литературы

1. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. Л.: Химия 1975. 162 с.
2. Букарь Н.В., Краснобаева С.Ю., Ильюшенко Е.В. // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81, № 2. С. 286
3. Комин А.В., Швецов О.К., Дурсова Е.Ю. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2008. Т. 51, № 4. С.48–49
4. Швецов О.К. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. № 11. С. 95–98
5. Технические условия «Кислота метакриловая техническая» МРТУ 6-01-433-69
6. Энциклопедия полимеров М. 1977, Т. 3. С. 590–591
7. Katchalsky A., Millery., // Y. Phys. Coll. Chem. 1951, № 5, P. 1182

SYNTHESIS AND PROPERTIES OLIGOMERIC SURFACTANTS BASED ON METHACRYLIC ACID

**L.I. Voronchihina, O.E. Zhuravlev, N.I. Krotova, Ya. A. Orlikova,
E.V. Rybakov**

Tver State University

By radical polymerization of methacrylic acid in the presence of higher alcohols and their fractions as telogens 8 samples synthesized methacrylic acid oligomers with degree of polymerization from 49 to 156. The resulting oligomers belong to the class of macromolecular surfactants.

Keywords: surface-active substances, oligomers, telogens polymerization

Об авторах:

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, заведующая кафедрой органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: katerina2410@mail.ru

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: pifchem@mail.ru

КРОТОВА Наталья Ивановна – студентка магистратуры кафедры органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета.

ОРЛИКОВА Юлия Александровна – студентка магистратуры кафедры органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета.

РЫБАКОВ Евгений Владимирович – студент магистратуры кафедры органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета.

МЕДИЦИНСКАЯ ХИМИЯ

УДК 616.153.915-07

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СЫВОРОТОЧНЫХ ЛИПИДОВ ПРИ САЛЬМОНЕЛЛЁЗНОМ И ОСТРОМ АЛКОГОЛЬНОМ ГАСТРОЭНТЕРИТАХ

Макаров П.В.¹, Погорельская Л.В.²

Тверской государственный медицинский университет Минздрава РФ

¹*кафедра инфекционных болезней и эпидемиологии.*

Российская медицинская академия последиplomного образования, г. Москва

²*Кафедра инфекционных болезней*

Целью работы было изучение особенностей сывороточных липидов при сальмонеллёзном и остром алкогольном гастроэнтерите.

Исследовали показатели фосфолипидных фракций сыворотки крови у 50 здоровых лиц, 50 больных острым алкогольным гастроэнтеритом (ОАГЭ) и 50 пациентов, больных сальмонеллёзным гастроэнтеритом (СГЭ). Изучено относительное содержание следующих фракций общих фосфолипидов: суммарных лизофосфолипидов (ЛФЛ), сфингомиелина (СМ), фосфатидилхолина (ФХ), фосфатидилэтаноламина (ФЭ).

Нарушения метаболизма липидов при данных патологических состояниях носят разнонаправленный характер. Так, сальмонеллёзный гастроэнтерит характеризуется понижением, по сравнению с нормой, относительного содержания ЛФЛ и повышением ФХ. Острый алкогольный гастроэнтерит – напротив, повышением относительного содержания ЛФЛ, ФЭ и снижением ФХ.

Содержание в сыворотке крови ЛФЛ ниже 35%, или 30.0 мг%, позволяет диагностировать острый алкогольный гастроэнтерит. Содержание в сыворотке крови ФХ выше 40%, или 50 мг%, позволяет диагностировать сальмонеллёзный гастроэнтерит.

Ключевые слова: сальмонеллёз, алкоголь, гастроэнтерит, фосфолипиды.

Сальмонеллёзная инфекция широко распространена и встречается повсеместно [1], занимая при этом значительное место среди всех этиологических причин диарейных заболеваний [2]. Заболеваемость сальмонеллёзами в РФ продолжает нарастать [3], нанося значительный экономический ущерб. Самым часто встречаемым клиническим вариантом течения сальмонеллёза является гастроэнтеритический вариант гастроинтестинальной формы. При этом в клинике наблюдаются интоксикационный, диспептический и диарейный синдромы, с тошнотой, рвотой, болями в животе, частым

обильным водянистым жидким стулом [4]. Диагноз подтверждается бактериологическим методом, что требует от 3 до 5 дней [5].

Кроме инфекционной этиологии, причиной гастроэнтеритов бывает токсическое влияние алкоголя [6]. Потребление алкоголя в России расценивается как избыточное, создавая критическую ситуацию [7]. При остром алкогольном гастроэнтерите также характерны тошнота, рвота, боли в животе, повторный, обильный жидкий стул [8]. Алкоголь приводит к дестабилизации клеточных и внутриклеточных мембран [9].

Дифференциальная диагностика сальмонеллёзного и острого алкогольного энтеритов чрезвычайно важна, так как лечение значительно отличается.

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 определить изменения сывороточных липидов при сальмонеллёзном и алкогольном гастроэнтеритах на основе фосфолипидного спектра сыворотки крови в первый день поступления в клинику.

Материалы и методы

Проведение работы одобрено этическим комитетом. Были исследованы показатели липидного и фосфолипидного спектра сыворотки крови в следующих группах: гр. I – 50 здоровых лиц; гр. II – 50 больных острым алкогольным гастроэнтеритом (ОАГЭ, соответствует по МКБ-10 коду К 52.1 + Т 51, что понимается, как неинфекционный гастроэнтерит (К 52.1), связанный с токсическим действием алкоголя (Т 51); гр. III – 50 больных с сальмонеллёзным гастроэнтеритом (СГЭ), вызванным *Sal. enteritidis*, средней тяжести. Больные острым алкогольным гастроэнтеритом поступали в стационар после значительной алкогольной нагрузки. Все обследованные лица были в возрасте от 20 до 60 лет.

Для определения состояния мембран изучались фосфолипидные фракции сыворотки крови. Так как фосфолипиды входят в состав клеточных мембран, в том числе эритроцитов, то всякое изменение содержания их в мембране приводит к изменению содержания их в сыворотке крови.

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.

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

Результаты и обсуждение

При изучении спектра общих фосфолипидов (табл. 1) было установлено, что у больных с СГЭ, по сравнению со здоровыми лицами был значительно повышен относительный уровень ФХ с параллельным снижением содержания суммарных ЛФЛ. При сравнении со здоровыми лицами у больных ОАГЭ показатели ЛФЛ и ФЭ оказались выше, а ФХ – ниже.

Таблица 1

Фосфолипидный состав сыворотки крови у здоровых лиц, больных сальмонеллёзным гастроэнтеритом и больных с острым алкогольным гастроэнтеритом

ФОСФО-ЛИПИДЫ	Показатели фосфолипидов ($M \pm m$) в отн. %			P_1	P_2
	Здоровые лица ($n = 50$)	Больные сальмонеллёзным гастроэнтеритом (СГЭ) ($n = 50$)	Больные острым алкогольным гастроэнтеритом (ОАГЭ) ($n = 50$)		
ЛФЛ	27.5 ± 0.8	15.0 ± 0.5	30.3 ± 0.7^2	<0.001	<0.001
СМ	24.3 ± 0.4	25.3 ± 0.4	24.0 ± 0.5	<0.05	>0.05
ФХ	37.5 ± 0.7	49.1 ± 0.7	32.4 ± 1.0^3	<0.001	<0.001
ФЭ	10.2 ± 0.4	10.4 ± 0.4	12.9 ± 0.3^3	<0.001	>0.05

Примечание:

P_1 – достоверность различий показателей липидов у больных сальмонеллёзным гастроэнтеритом (СГЭ) и острым алкогольным гастроэнтеритом (ОАГЭ).

P_2 – достоверность различий показателей липидов у больных сальмонеллёзным гастроэнтеритом (СГЭ) по отношению к здоровым лицам;

^{1, 2, 3} – достоверность различий показателей липидов у больных острым алкогольным гастроэнтеритом (ОАГЭ) и здоровых лиц (¹- $p < 0.05$, ²- $p < 0.01$, ³- $p < 0.001$).

Было выявлено, что в сыворотке крови больных острым алкогольным гастроэнтеритом относительное содержание ЛФЛ и ФЭ значительно выше, а ФХ – ниже, чем у пациентов с сальмонеллёзным гастроэнтеритом.

Относительные значения СМ в группах больных сальмонеллёзным гастроэнтеритом и острым алкогольным гастроэнтеритом, в сравнении со здоровыми лицами, не отличались.

Уровень общих липидов у больных СГЭ составил 562.8 ± 15.1 мг%, у пациентов с ОАГЭ – 917.7 ± 21.2 мг% и был достоверно выше ($P < 0.001$), чем у здоровых лиц (353.1 ± 13.1 мг%).

Обнаружено, что у больных СГЭ показатели всех фракций фосфолипидов (табл. 2), за исключением суммарных ЛФЛ, были выше по сравнению с соответствующими показателями у здоровых лиц. Это можно объяснить исходно более высоким уровнем общих липидов у больных сальмонеллёзным гастроэнтеритом. Абсолютный уровень ЛФЛ у больных сальмонеллёзным гастроэнтеритом оказался близок к таковому у здоровых лиц.

Абсолютные показатели всех фракций фосфолипидов у больных ОАГЭ были выше, чем у здоровых лиц, что также объясняется исходно высоким уровнем общих липидов сыворотки крови.

Таблица 2

Фосфолипидный состав сыворотки крови у здоровых лиц, больных сальмонеллёзным гастроэнтеритом и больных с острым алкогольным гастроэнтеритом

ФОСФО-ЛИПИДЫ	Показатели фосфолипидов ($M \pm m$) в мг %			P_1	P_2
	Здоровые лица (n – 50)	Больные сальмонеллёзным гастроэнтеритом (СГЭ) (n – 50)	Больные острым алкогольным гастроэнтеритом (ОАГЭ) (n – 50)		
Общие ФЛ	64.9 ± 2.3	126.6 ± 3.2	120.1 ± 3.8^3	>0.05	<0.001
ЛФЛ	18.3 ± 0.4	18.9 ± 0.7	36.4 ± 0.8^3	<0.001	>0.05
СМ	15.6 ± 0.5	31.9 ± 0.9	28.8 ± 0.6^3	<0.01	<0.001
ФХ	23.5 ± 0.6	62.7 ± 2.1	38.9 ± 1.2^3	<0.001	<0.001
ФЭ	6.6 ± 0.3	13.0 ± 0.5	15.7 ± 0.4^3	<0.001	<0.001

Примечание:

P_1 – достоверность различий показателей липидов у больных сальмонеллёзным гастроэнтеритом (СГЭ) и острым алкогольным гастроэнтеритом (ОАГЭ).

P_2 – достоверность различий показателей липидов у больных сальмонеллёзным гастроэнтеритом (СГЭ) по отношению к здоровым лицам;

$1, 2, 3$ – достоверность различий показателей липидов у больных острым алкогольным гастроэнтеритом (ОАГЭ) и здоровых лиц (1 - $p < 0.05$, 2 - $p < 0.01$, 3 - $p < 0.001$).

Острый алкогольный гастроэнтерит характеризовался в 2 раза более высоким уровнем ЛФЛ по сравнению с аналогичным показателем у больных СГЭ. У больных СГЭ абсолютный показатель ФХ оказался в 1.5 раза выше, чем у больных ОАГЭ.

Пониженное относительное содержание ЛФЛ сыворотки у больных СГЭ может быть следствием ингибирования активности эндогенных фосфолипаз, нарушений процессов реацилирования, что ведёт к накоплению этих липидов на мембранах [16]. Увеличение относительного уровня ЛФЛ сыворотки крови у больных ОАГЭ можно объяснить активацией фосфолипазы A_2 , которая катализирует гидролиз эфирной связи глицерофосфолипидов, в результате чего и образуются лизофосфолипиды [17].

Выявленное у больных ОАГЭ сравнительно низкое относительное содержание ФХ может быть связано с тем, что под воздействием алкоголя снижается активность фермента фосфатидилэтаноламин-метилтрансферазы. Это, в свою очередь, приводит к снижению относительного содержания фосфатидилхолина [18]. Результаты нашего исследования подтверждают, что повышение уровня фосфатидилэтаноламина можно рассматривать в качестве доказанного маркера употребления больших доз алкоголя в крови [19].

Выводы

Нарушения метаболизма липидов при сальмонеллёзном и остром алкогольном гастроэнтеритах носят разнонаправленный характер. Сальмонеллёзный гастроэнтерит характеризуется понижением, по сравнению с нормой, относительного содержания ЛФЛ и повышением ФХ. Острый алкогольный гастроэнтерит – напротив, повышением относительного содержания ЛФЛ, ФЭ и снижением ФХ.

Фосфолипидный спектр сыворотки крови представляется возможным использовать для дифференциальной диагностики сальмонеллёзного гастроэнтерита и острого алкогольного гастроэнтерита.

Содержание в сыворотке крови ЛФЛ ниже 35%, или 30.0 мг% , даёт возможность диагностировать острый алкогольный гастроэнтерит. Содержание в сыворотке крови ФХ выше 40%, или 50 мг%, позволяет диагностировать сальмонеллёзный гастроэнтерит. Патент РФ на изобретение № 2499992.

Список литературы

1. Langridge G.C., Nair S., Wain J. // J. Infect. Dis. 2009; V. 199 (4). P. 602–603.
2. Волжанин В.М., Ковеленов А.Ю. Сальмонеллёз. В кн.: Руководство по инфекционным болезням /Ю.В. Лобзин. СПб.: Издательство Фолиант; 2003: 38–48.
3. Савинов В.С., Лыткина И.Н., Филатов Н.Н., Филиппова А.А., Картавая С.А., Салова Н.Я. и др. // Инфекционные болезни. 2011; Т. 9 (1). С. 321–322.
4. Шувалова Е.П. Инфекционные болезни. М.: Медицина. 2005.
5. ИНВИТРО диагностика. Лабораторная диагностика / Кондрашева Е.А., Островский А.Ю. М.: Медиздат. 2009.
6. Комаров Ф.И., Гребенев А.Л. Болезни органов пищеварения. В кн.: Справочник практического врача /под ред. А.И. Воробьёва М.: Издательский Дом ОНИКС; 2000. С. 134–172.
7. Нужный В.П., Харченко В.И., Акопян А.С. // Терапевтический архив. 1998; Т. 10. С. 57–64.
8. Бонитенко Ю.Ю., Ливанов Г.А., Бонитенко Е.Ю., Калмансон М.Л. Острые отравления алкоголем и его суррогатами (патогенез, клиника, диагностика, лечение): пособие для врачей. СПб.: Лань. 2000.
9. Adachi J. // Nihon Hoigaku Zasshi. 2000. V. 54, № 3. P. 356–360
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, 1999.
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.B. // 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, С. 111–298.
17. Султанова У.К., Борщёва Л.И., Мансурова И.Д. // Вопросы мед. химии 1992; Т. 38, № 1. С. 50–52.
18. Lieber C.S. // J. Addict. 2001. V. 10. P. 29–50.
19. Nissinen, A.E. // Addict Biol. 2012. № 6. P. 1057–1067.

FEATURES OF CHANGING SERUM LIPIDS AT SALMONEELLOSIS AND ACUTE ALCOHOLIC GASTROENTERITIS

P.V. Makarov¹, L.V. Pogorelskaya²

Tver State Medical university

¹*Chair of infectious diseases and epidemiology*

Russian medical academy of postgraduate education, Moscow

²*Chair of infectious diseases*

The purpose of operation was learning features of serum lipids at salmonellosis and acute alcoholic gastroenteritis.

Researched metrics of blood phospholipid fractions for 50 healthy persons, 50 patients with acute alcoholic gastroenteritis (AAGE) and 50 patients with salmonellosis gastroenteritis (SGE). The abundance of the following fractions of common phospholipids - total lipophospholipids (LPL), sphingomyelin (SM), phosphatidylcholine (PH), phosphatidylethanolamine (PE) was investigated.

Blood phospholipid spectrum is possible for utilizing for differential diagnostics of salmonellosis gastroenteritis and acute alcoholic gastroenteritis.

The violations of lipids metabolism at given pathological states carry different directed character. So, salmonellosis gastroenteritis is characterized by lowering, in comparison with norm, abundance LPL and rise PH. Acute alcoholic gastroenteritis - on the contrary, rise of abundance LPL, PE and lowering PH.

The contents of blood LPL lower than 35 % or 30,0 mg % allows to diagnose acute alcoholic gastroenteritis. The contents of blood PH higher than 40 % or 50 mg % allows to diagnose salmonellosis gastroenteritis.

Key words: salmonellosis; alcohol; gastroenteritis; phospholipids.

Об авторах:

Макаров Павел Викторович – ассистент кафедры инфекционных болезней и эпидемиологии Тверской государственной медицинской университет Минздрава РФ, e-mail: global-create@yandex.ru

Погорельская Лидия Васильевна – доктор медицинских наук, профессор кафедры инфекционных болезней Российской медицинской академии последипломного образования, г. Москва.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.134

ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТАХ

Г.И. Мантров, М.А. Феофанова, С.С. Рясенский, К.А. Грачева

Тверской государственный университет
Кафедра неорганической и аналитической химии

Описана конструкция и электроаналитические характеристики ионселективного электрода (ИСЭ) для количественного определения аскорбиновой кислоты. В качестве электродноактивных соединений в ИСЭ были использованы ионные ассоциаты аскорбиновой кислоты с оксацилина натриевой солью. Проведено потенциометрическое определение аскорбиновой кислоты в фармацевтических препаратах.

Ключевые слова: электрод, потенциометрия, мембрана, электродная функция.

Аскорбиновая кислота - гамма-лактон 2,3-дегидро-L-гулоновой кислоты, органическое соединение, родственное глюкозе, является одним из основных веществ в человеческом рационе, которое необходимо для нормального функционирования соединительной и костной ткани. Для качественного и количественного анализа многих биологически-активных веществ используют такие методы как: УФ-спектроскопия [1; 2], микробиологический [3], высокоэффективная жидкостная хроматография [6; 7] . Однако, они требуют значительного времени для подготовки пробы к анализу, а также использования дорогостоящего оборудования. В настоящее время для анализа биологически-активных и лекарственных веществ предложены надёжные ионселективные электроды (ИСЭ), которые наряду со значительным упрощением аналитической процедуры позволяют получить достаточно высокую чувствительность и низкую погрешность измерений. Целью нашей работы явилось создание твердотельного ИСЭ с откликом на ион аскорбиновой кислоты и изучение его характеристик.

Экспериментальная часть

Использовали аскорбиновую кислоту фармакопейной чистоты. Для синтеза электродактивного вещества применяли оксацилина натриевую соль квалификации ч.д.а., поливинилхлорид (ПВХ)

использовали марки С-70, диоктилфталат (ДОФ) и циклогексанон – квалификации ч.д.а.

В качестве электродактивного вещества (ЭАВ) использовали ионный ассоциат аскорбиновой кислоты и натриевой соли оксацилина ([2S-(2альфа,5альфа,6бета)]-3,3-Диметил-6-[[5-метил-3-фенил-4-изоксазолил)карбонил]амино]-7-оксо-4-тиа-1-азабицикло[3.2.0]гептан-2-карбоновая кислота, который был получен сливанием водных растворов, содержащих эквимольные количества аскорбиновой кислоты и натриевой соли оксацилина. При этом ЭАВ выпадало в виде осадка, который отделяли фильтрованием, многократно промывали дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре. Полученный таким образом ЭАВ использовали для изготовления ионоселективной мембраны по методике описанной ранее [4]. Состав использованной ионоселективной мембраны (% по массе): 5 – ЭАВ, 40 – ПВХ, 55 – ДОФ.

Для изготовления ИСЭ в цилиндрический корпус из ПВХ помещали платиновый токоотвод, который имел гибкий металлический вывод для присоединения к иономеру (рис. 1).



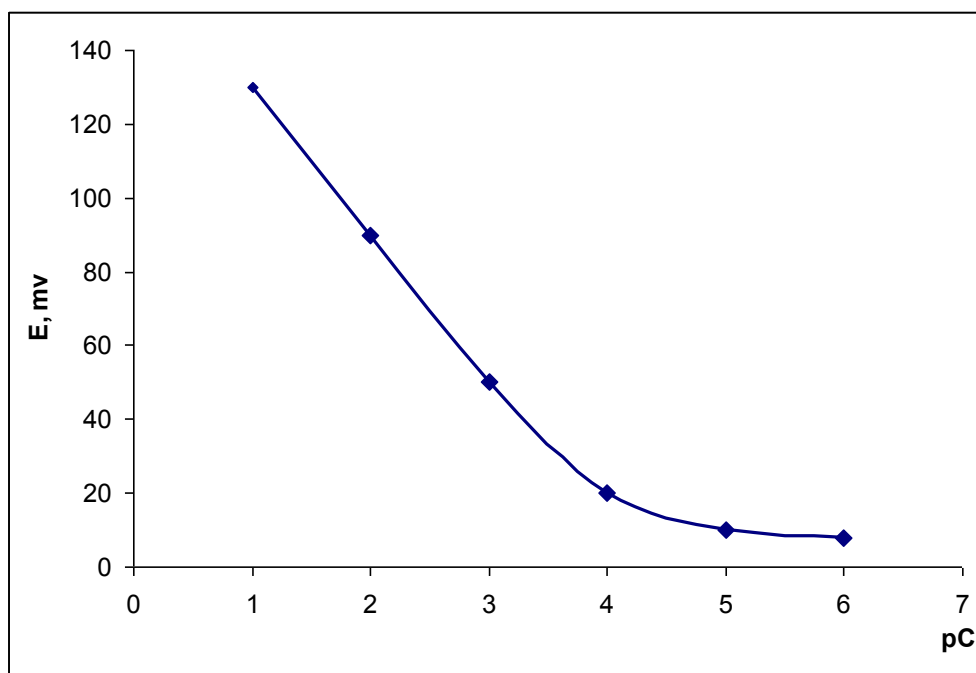
Р и с . 1. Схема ИСЭ с откликом на ион аскорбиновой кислоты
1– корпус из ПВХ; 2– токоотвод; 3– ионоселективная мембрана

Для определения электродных характеристик изготовленного ИСЭ использовался иономер И-130 и электрохимическая ячейка, изображённая на схеме.

Схема электрохимической ячейки



Электродная функция ИСЭ представлена на рис. 2.



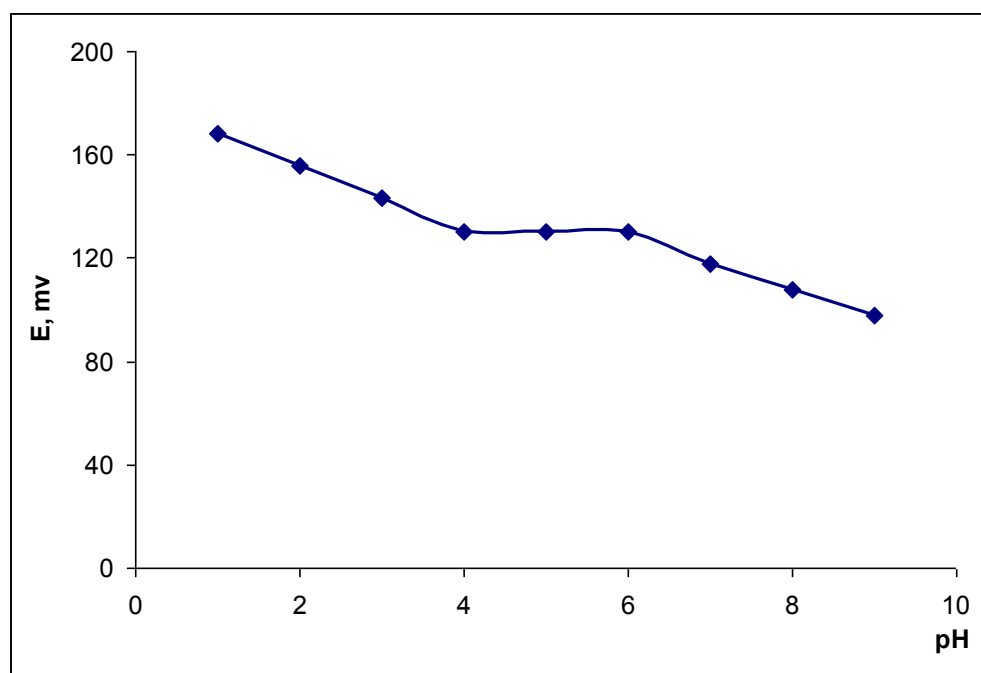
Р и с . 2. Электродная функция ИСЭ

Методом математической статистики с использованием критерия Фишера было показано, что в интервале $pC=1-4$ экспериментальные точки описываются уравнением прямой. Линейный участок электродной функции наряду с близкой к нернстовской величиной её крутизны свидетельствует о возможности практического использования ИСЭ для определения аскорбиновой кислоты. Основные метрологические характеристики ИСЭ представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1
Основные метрологические характеристики ИСЭ для определения аскорбиновой кислоты

Крутизна электродной функции, мВ/рС	Диапазон линейности рС	Нижний предел обнаружения, М	Рабочий диапазон рН	Время отклика, с
43	1–4	$7.2 \cdot 10^{-4}$	4–7	30–40

На рис. 3 представлена зависимость потенциала ИСЭ от рН среды при постоянной концентрации аскорбиновой кислоты.



Р и с . 3 Зависимость потенциала ИСЭ от рН. С(аскорбиновая кислота)= 10^{-1} М

Как видно, рабочий диапазон рН, в котором величина потенциала практически не изменяется, составляет рН 4 – 6.

Известно, что во многих биологических жидкостях могут присутствовать в значительных количествах катионы биометаллов, которые могут исказить отклик ИСЭ. Поэтому мы определили коэффициенты селективности ИСЭ к некоторым катионам методом смешанных растворов [5]. Коэффициенты селективности представлены в табл. 2, из которой видно, что Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} практически не влияют на работу ИСЭ.

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты селективности ИСЭ к некоторым катионам

	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
k	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$9.1 \cdot 10^{-4}$	$9.5 \cdot 10^{-4}$

Для оценки возможности практического использования изготовленного ИСЭ было проведено определение содержания аскорбиновой кислоты в готовой лекарственной форме «Аскорбиновая кислота» (производство ОАО «Щелковский витаминный завод», Россия).

Все измерения проводились в среде буферного раствора $pH=4,01$ (бифталат калия). Результаты представлены в табл. 3. Из нее видно, что взятые и найденные значения находятся в хорошем соответствии, а доверительный интервал имеет величину, обычную для метода прямой потенциометрии.

Т а б л и ц а 3

Результаты определения содержания аскорбиновой кислоты методом прямой ионометрии в препарате «Аскорбиновая кислота»

Взято, г	Найдено $x_{\text{ср}}$, г	Дисперсия S^2 , г ²	Доверительный интервал $\Delta x_{\text{ср}}$, г
0.100	0.101	$2.16 \cdot 10^{-6}$	± 0.006

Список литературы

1. Государственная фармакопея Российской Федерации. 12-е изд. М.: Научн. центр экспертизы средств медицинского применения, 2008.
2. Государственная фармакопея СССР. 11-е изд. М.: Медицина, 1987.
3. Захаренко А.Г., Данюшенкова Н.М., Окулич В.К. // Иммунопатология, аллергология, инфектология. 2007. № 1. С. 42–47.
4. Холошенко Н.М., Рясенский С.С., Горелов И.П. // Хим.-фарм. журн. 2005. № 40(5). С. 54–56.
5. Корыта И., Штулик Й. Ионоселективные электроды. М.: Мир, 1989.
6. United States Pharmacopeia National Formulary, USP 26, NF 21. Rockville, 2003
7. British Pharmacopeia. V. I. London: Pharmaceutical Press, 1998

ION-SELECTIVE ELECTRODE FOR DETERMINATION OF ACIDUM ASCORBINICUM

G. I. Mantrov, M. A. Feofanova, S. S. Ryasenskii, K. A. Gracheva

Tver State University
Chair of inorganic and analytical chemistry

The construction and electroanalytical characteristics of ion-selective electrode (ISE) for acidum ascorbinicum are described. Ion association complexes of the drug were tested as electroactive materials for ionometric sensor controls. The ISE was used for direct potentiometry of acidum ascorbinicum.

Keywords: *ion-selective electrode, complexes, sensor, potentiometry*

Об авторах:

МАНТРОВ Геннадий Иванович – кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета, e-mail: geman28@mail.ru

ФЕОФАНОВА Мариана Александровна - кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета, e-mail: m000371@mail.ru

РЯСЕНСКИЙ Сергей Станиславович – кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета, e-mail: p000199@mail.ru

ГРАЧЕВА Ксения Андреевна – студентка магистратуры 2-го года обучения химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: gracheva-ksusha@mail.ru

УДК541.64

ТВЕРДОКОНТАКТНЫЙ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУПРАСТИНА

М.А. Феофанова, С.С. Рясенский, Д.С. Сергеев,
Н.В. Баранова, Г.И. Мантров

Тверской государственный университет
Кафедра неорганической и аналитической химии

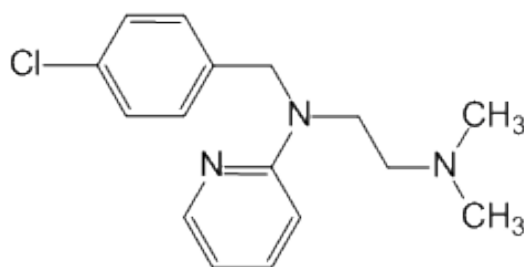
Создан твердоконтактный ионоселективный электрод с полианилиновым трансдюсером, обратимый к иону супрастина.

Ключевые слова: ионоселективный электрод, супрастин, трансдюсер, полианилин.

На сегодняшний день проблема определения и идентификации активного вещества в лекарственных формах является актуальной в связи с мощным развитием фармацевтической науки и, как следствие, появлением и регистрацией огромного количества лекарственных веществ.

Среди широко применяемых в медицине в качестве противогистаминного и противоаллергического средства выделяется супрастин (хлоропирамина гидрохлорид), относящийся к группе лекарственных антигистаминных препаратов первого поколения [1; 2]. Его выпускают в различных лекарственных формах: в виде таблеток по 0.025 г, раствора для инъекций, 1%-ной мази или крема.

С химической точки зрения супрастин является гетероциклическим азотсодержащим соединением с химическим названием N-[(4-Хлорфенил) метил]-N', N'-диметил-N-2-пиридирил-1,2-этанdiamин (в виде хлорида), структурная формула которого представлена ниже.



Р и с . 1 . Структурная формула хлоропирамина

Аналитический контроль супрастина осуществляется в основном титриметрическими методами анализа [2], которые трудоемки, не достаточно чувствительны и специфичны. В то же время методики, используемые в фармацевтическом анализе, должны быть избирательными, специфическими и пригодны для экспресс-анализа.

Для решения этой задачи представляет интерес использование метода прямой потенциометрии (ионометрии), являющегося удобным, простым и доступным, обладающего высокой селективностью и точностью определения с использованием ионоселективных электродов (ИСЭ) [3]. В то же время известно, что замена внутреннего электрода сравнения на ионо-электронный трансдюсер позволяет улучшить некоторые метрологические характеристики ИСЭ.

Целью нашей работы явилось создание твердоконтактного ионоселективного электрода с полианилиновым трансдюсером, обратимого к иону супрастина.

Экспериментальная часть

В работе использовали супрастин (Sup) фармакопейной чистоты. Для синтеза электродактивного вещества (ЭАВ) применяли молибдофосфорную кислоту квалификации «ч.д.а.», поливинилхлорид (ПВХ) использовали марки ПВХ-С-7059-М, диоктилфталат (ДОФ) (сорт высший) и циклогексанон технический. Перед использованием циклогексанон очищали перегонкой, остальные реактивы использовали без предварительной очистки. Полианилин (ПАНИ) синтезировали в соответствии с рекомендациями [4; 5] методом окислительной полимеризации.

В качестве электродактивного вещества (ЭАВ) использовали ионный ассоциат молибдофосфорной кислоты, который был получен сливанием водных растворов, содержащих эквимольные количества Supи молибдофосфорной кислоты. Осадок промывали водой до отрицательной реакции на ионы хлора и высушивали при комнатной температуре. Полученный таким образом ЭАВ использовали для изготовления ионоселективной мембраны по методике, описанной ранее [6]. Состав полученной мембраны (в массовых %): 5 – ЭАВ, 40 – ПВХ, 55 – ДОФ. Толщина мембраны – 0.5 мм.

Для стабилизации электрического потенциала на границе ионоселективная мембрана – токоотвод использовали трансдюсер в виде пластифицированной мембраны, содержащей ПАНИ. Состав этой мембраны (в массовых %): ПАНИ – 20, ПВХ – 40, ДОФ – 40; толщина – 1 мм. Методика изготовления данной мембраны не отличается от описанной в работе [6].

Для изготовления ИСЭ в цилиндрический корпус (внешний диаметр 12 мм и толщина стенки 1 мм) из ПВХ помещали графитовый токоотвод, затем наносили последовательно методом полива сначала

мембрану с ионно-электронным трансдюсером, а потом, ионоселективную мембрану. Схема ИСЭ изображена на рис.2.

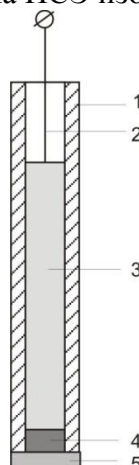


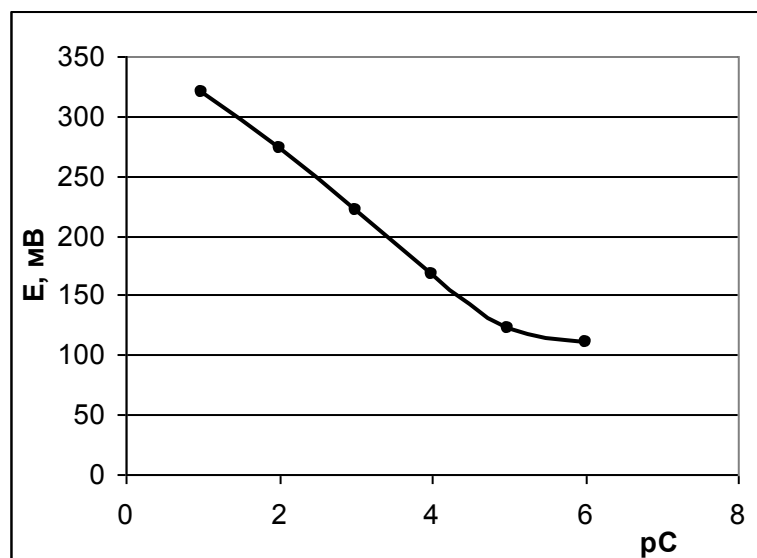
Рис. 2. Схема ИСЭ с трансдюсером с откликом на супрастин: 1– корпус из ПВХ; 2– гибкий металлический вывод; 3–графитовый токоотвод; 4– мембрана с трансдюсером; 5-ионоселективная мембрана с ЭАВ.

Для определения электродных характеристик изготовленного ИСЭ использовался иономер И-130 и электрохимическая ячейка изображённая на схеме. Все измерения проводились относительно хлорсеребряного электрода сравнения при ионной силе $I=0.1$.

Схема электрохимической ячейки:



Электродная функция ИСЭ представлена на рис. 3:

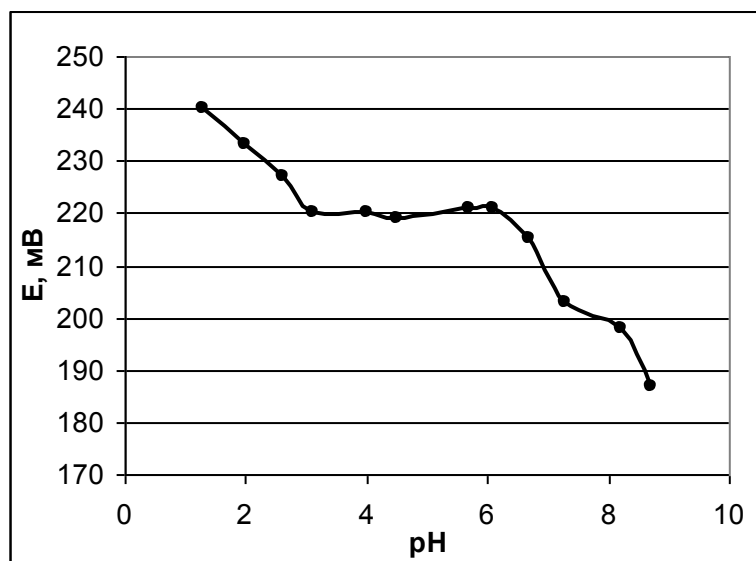


Р и с . 3 . Электродная функция ИСЭ. рН= 4.01, T = 20 °С, I= 0.1, С (моль/л)

Методом наименьших квадратов было найдено, что в интервале рС Sup от 2 до 5 при рН 4.01 экспериментальные точки электродной функции ИСЭ удовлетворительно аппроксимируются уравнением прямой с угловым коэффициентом -50мВ/рС. Коэффициент корреляции равен -0.9995. Абсолютная величина углового коэффициента несколько ниже теоретической, но это не препятствует практическому использованию ИСЭ [3; 7 – 9].

Молекула супрастина, содержащая диэтиламиногруппу, обладает основными свойствами, при этом имеет место подвижное равновесие между нейтральными молекулами и катионами, положение которого, зависящее от рН среды, естественно, весьма заметно влияет на потенциал ИСЭ. На рис. 4 представлена зависимость потенциала ИСЭ от рН среды при постоянной исходной концентрации Sup.

Как видно, рабочий диапазон рН, в котором величина потенциала практически не изменяется, лежит в пределах от 3 до 6. При рН>6 наблюдается значительное падение потенциала ИСЭ, обусловленное, вероятно, уменьшением концентрации катионов Sup.

Рис. 4. Зависимость потенциала ИСЭ от pH; $C(\text{Dox} \cdot \text{HCl}) = 10^{-3}$ моль/л

Основные характеристики ИСЭ, определенные в соответствии с рекомендациями [10], представлены в табл. 1. Время, в течение которого сохранялась работоспособность электрода составляло около 4 месяцев что значительно больше, чем в [3].

Таблица 1

Основные характеристики ИСЭ для определения супрастина

Крутизна электродной функции, мВ/рС	Диапазон линейности функции $E=f(pC)$ при рН раствора ~4,0; (C, моль/л)	Нижний предел обнаружения	Рабочий диапазон рН	Время отклика, с
-50	рС от 3.0 до 5,5	рС 5,5	3 – 6	<20

Известно, что некоторые лекарственные формы вместе с Sup могут содержать ионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , более того, часто анализ проводят в растворе, содержащем эти ионы, которые могут исказить отклик ИСЭ. Поэтому мы определили коэффициенты селективности ИСЭ по методу смешанных растворов, описанному в [10]. Коэффициенты селективности представлены в табл. 2, из которой видно, что указанные катионы практически не влияют на работу ИСЭ.

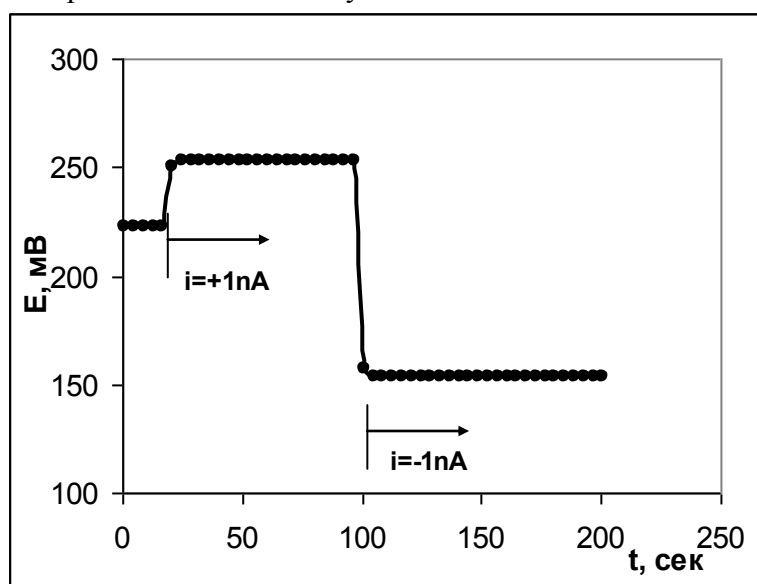
Таблица 2

Коэффициенты селективности ИСЭ к некоторым катионам

Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$

Как следует из литературных источников, введение трансдюзера в конструкцию ИСЭ способствует значительной стабилизации его потенциала. Информацию о долгосрочной стабильности отклика ИСЭ позволяет получить метод хронопотенциометрии [9; 10], заключающийся в пропускании через ИСЭ и дополнительный (вспомогательный) электрод небольшого поляризующего тока во время проведения ионометрических измерений. Измерения проводились при поляризующем токе 1 нА. Результаты этого эксперимента представлены на рис. 5.

Из рис. 5 видно, что подача поляризующего тока +1 нА отражается на хронопотенциограмме в виде скачка потенциала $\approx +30$ мВ, но далее со временем потенциал остаётся стабильным. Аналогичные изменения потенциала наблюдались при изменении направления поляризующего тока, при этом потенциал уменьшался на 30 мВ относительно исходного значения с сохранением стабильности во времени. После выключения поляризующего тока, потенциал ИСЭ постепенно возвращался к исходному значению.

Рис. 5. Хронопотенциограммы ИСЭ при $C(\text{Sup}) = 10^{-3}$ М с трансдюзером

Для оценки возможности практического использования изготовленного ИСЭ было проведено определение содержания Sup в

готовой лекарственной форме («Супрастин» (производство Egis, Венгрия), таблетки по 0,025 г) методом прямой ионометрии.

Результаты представлены в табл. 3. Из таблицы видно, что указанное производителем количество Sup хорошо согласуется с результатом анализа, а доверительный интервал имеет величину, обычную для метода прямой ионометрии.

Таблица 3

Результаты определения содержания супрастина в препарате
Sup (n=5; P=0.95)

Найдено, $x_{\text{ср}}, \text{г}$	Дисперсия $S^2, \text{г}^2$	Доверительный интервал среднего результата $\Delta x_{\text{ср}}, \text{г}$	Метод анализа
0.024	$5 \cdot 10^{-6}$	± 0.002	Ионометрия
0.026	$2 \cdot 10^{-6}$	± 0.001	Потенциометрическое титрование

Для подтверждения достоверности результатов были проведены дополнительные исследования методом потенциометрического титрования. Для анализа использовался в качестве исходного тот же исходный раствор, что и для метода прямой ионометрии. В молекуле Sup имеется ион хлора, содержание которого (а следовательно, и содержание Sup) можно определить аргентометрически (титрант 0.1 или 0.05 М раствор нитрата серебра). Потенциометрическое титрование этим методом проводили в соответствии с [11]. Результаты исследований представлены в табл. 3. Как видно из таблицы, найденные значения содержания Sup двумя независимыми методами, хорошо согласуются. Применение F-критерия для обработки полученных результатов показало, что небольшие отклонения средних значений обусловлены случайными факторами.

Список литературы

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: ООО «Новая волна». 2002. Т. 1. 275 с.
2. Государственная фармакопея СССР. М.: Медицина. 1986. 1080 с.
3. Харитонов С.В., Зарембо В.И. // Химия и химическая технология. 2006. № 49. Вып.1. С. 28–36.
4. Горелов И.П., Рясенский С.С. // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. Тверь: Твер.гос.ун-т. 2005. № 11. С.224–230.
5. Тарасевич М.Р., Орлов Ф.Б. Электрохимия полимеров. М.: Химия, 1990.

6. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. М.: Мир, 1980. 283 с.
7. Горелов И.П., Рясенский С.С., Картамышев С.В., Федорова М.В. // Журн. аналит. химии. 2005. Вып. 60(1). С.74–78.
8. Горелов И.П., Толокнова Т.В. // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 3. С. 298–300.
9. Кулапина Е.Г., Снесарев С.В.// Журн. аналит. химии.. 2012. Т. 67. № 2. С. 198–202.
10. Корыта И., Штулик Й. Ионоселективные электроды. М.:Мир. 1989.
11. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. М.: Высш. шк. 2001. С. 315–316.

SOLID-STATE ION-SELECTIVE ELECTRODE FOR DETERMINING SUPRASTIN

**M.A. Feofanova, S.S. Ryasenskii, G.I. Mantrov, D.S. Sergeev,
N. V. Barfnova**

*Tver state University
Department of inorganic and analytical chemistry*

Created with solid-state ion-selective electrode polyaniline transducer reversible ion-suprastin.

Key words: *ion-selective electrode, suprastin, transducer, polyaniline.*

Об авторах:

ФЕОФАНОВА Мариана Александровна - кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета, e-mail: m000371@mail.ru

РЯСЕНСКИЙ Сергей Станиславович – кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета, e-mail: p000199@mail.ru

СЕРГЕЕВ Дмитрий Сергеевич – студент магистратуры 2-го года обучения химико-технологический факультет Тверского государственного университета

БАРАНОВА Надежда Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета, nbaranova78@mail.ru.

МАНТРОВ Геннадий Иванович – кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета, e-mail: geman28@mail.ru

Контактные данные редакционной коллегии

170100, г. Тверь. Садовый пер., д. 35, к. 408

Тел.: (4822) 58-85-72

e-mail: vestnikKhimiya@gmail.com

главный редактор – Папулов Юрий Григорьевич;

ответственный секретарь – Павлов Александр Сергеевич;

технический редактор – Игнатъев Данила Игоревич;

Вестник Тверского государственного университета.

Серия: Химия

№ 2. 2015

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

Подписано в печать 20.03.2015. Выход в свет 27.03.2015.

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

Печать офсетная. Усл. печ. л. 11.025.

Тираж 500 экз. Заказ № 112.

Тверской государственный университет.

Редакционно-издательское управление.

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

Тел. РИУ: (4822) 35-60-63.

Цена свободная